

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Naohiro TODA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ELECTROPHOTOGRAPHIC IMAGE FORMING APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

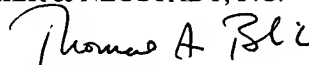
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-274473	September 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Thomas A. Blinka, Ph.D.
Registration No. 44,541

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日
Date of Application:

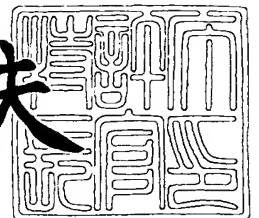
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 4 4 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 4 4 7 3]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 0 2 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205403

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 15/14

【発明の名称】 電子写真装置

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 戸田 直博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 新美 達也

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 039653

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置において、転写手段から感光体に印加される印加電流が $65\ \mu\text{A}$ 以上であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中に $\text{CuK}\alpha$ 線（波長 $1.542\ \text{\AA}$ ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含むことを特徴とする電子写真装置。

【請求項 2】 前記チタニルフタロシアニン結晶において、更に 26.3° にピークを有さないことを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真装置。

【請求項 3】 前記電荷輸送層に少なくともトリアリアルアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真装置。

【請求項 4】 前記電荷輸送層上に保護層を設けることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 5】 前記保護層に比抵抗 $10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上の無機顔料または金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の電子写真装置。

【請求項 6】 前記感光体の電荷輸送層が、非ハロゲン系溶媒を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 7】 前記非ハロゲン系溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる 1 種を用いることを特徴とする請求項 6 に記載の電子写真装置。

【請求項 8】 前記電子写真感光体の導電性支持体表面が陽極酸化皮膜処理

されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 9】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 10】 前記電子写真装置の帯電手段に、接触帯電方式を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 11】 前記電子写真装置の帯電手段に、非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 12】 前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の電子写真装置。

【請求項 13】 前記電子写真装置の帯電手段に、交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする請求項 10 乃至 12 の何れかに記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定電流以上の印加による転写が行なわれ、少なくとも特定のチタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体を用いた電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行なう光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通常の複写機にも応用され、所謂デジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その需要性が益々高まっていくと予想される。さらに、パーソナルコンピュータの普及、及び性能の向上にともない、画像及びドキュメントのカラー出力を行なうためのデジタルカ

ラーパーンターの進歩も急激に進んでいる。

【0003】

近年、上記プリンターや複写機は装置の小型化、高速化が要望されている。それに伴って、感光体についても小型でかつ高速回転する必要が生じるが、そのため、感光体に露光した後、トナー像が現像されるまでの時間が短くなること、また感光体の回転数の増加によって、繰り返し使用に伴い電気特性の劣化を加速すること等の課題が生じている。

これを達成する手段として、電荷発生物質に、高感度な材料である、 $\text{Cu K}\alpha$ 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフトロシアニン結晶を用いることが知られている。

【0004】

しかしながら、この結晶型は、結晶としての安定性が低く、分散等の機械的ストレス、熱的なストレスに対して結晶転移し易いという問題を抱えており、結晶転移後の結晶型はこの結晶型に比べて非常に低感度であり、結晶の一部が結晶転移した場合には十分な光キャリア発生機能を発現することができない。また、感光体の繰り返し使用において、特に転写手段による逆帯電の印加が帯電性の低下を加速し、特に地汚れ画像と呼ばれる異常画像が起りやすいという問題点も有している。

【0005】

また、画像を出力する頻度が大幅に増加していることから、装置の高画質化も重要な課題となっているが、これを達成するためには、帯電手段、露光手段によって形成される感光体上の静電潜像を高密度な画像で形成すること、それに続く現像手段にて静電潜像に忠実にトナー像を形成すること、最後に感光体上のトナー像を正確に転写紙に転写することの3つの課題が挙げられる。これらの課題に対して、露光手段に小径ビームを用いた高密度書き込みにより静電潜像を形成する方法、現像手段においてトナー粒径を小粒径化することによって静電潜像に忠実なトナー像を感光体上に形成する方法、転写手段において空隙電界強度を高くすることで転写効率を上げ感光体上のトナー像を忠実に転写紙に転写する方法が

挙げられるが、転写手段による空隙電界強度の増加は、上記 $\text{Cu K } \alpha$ 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶を用いた感光体を繰り返し用いた際、特に電気特性の劣化を促進してしまうことから、上記と同様に地汚れと呼ばれる異常画像の原因となっていた。

【0006】

一方、電荷輸送機能を担う電荷輸送層は先述のような電荷輸送物質と結着樹脂を主体としており、これらの材料を溶媒に溶解または分散した塗工液を塗布することで形成するのが一般的である。この溶媒としては溶解性や塗工性に優れた特性を示すことから、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒が主に利用されている。

【0007】

近年、環境問題への意識が高まり、人体や環境への負荷が小さい非ハロゲン系溶媒を用いた感光体の開発が望まれている。しかしながら、この非ハロゲン系溶媒を用いた電荷輸送層用塗工液を使用して感光体を作製した場合、低電界における光減衰特性の低下や、残留電位の上昇という問題がある。特に、現在 LD や LED の比較的安定な発振出力が得られる波長範囲（ $600 \sim 780 \text{ nm}$ ）に対して類い希なる高感度を示す特定結晶型（ $\text{Cu K } \alpha$ 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有する結晶型）のチタニルフタロシアニンにおいては、この現象は顕著であり、この電荷発生物質本来の特性を活かすことができなく、大きな問題となっている。

【0008】

また、非ハロゲン系溶媒を用いる方法としても、種々の検討がなされており、例えばハロゲンを含まない有機溶媒としてジオキソラン化合物を溶媒として用いる方法（例えば、特許文献 1 参照）が提案されている。更に、テトラヒドロフラン等の環状エーテル溶媒に特定の酸化防止剤や紫外線吸収剤を添加する方法（例えば、特許文献 2, 3 参照）が提案されている。しかしながら、これらの方法を用いても、上記欠点に対する効果が充分でなかったり、あるいは添加剤の影響に

より感度特性が逆に悪化してしまう等の問題があった。

従って、特有の高感度を有するチタニルフタロシアニンを電荷発生物質に用い、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、良好な光減衰特性を示す電子写真感光体、それを用いた電子写真装置及び電子写真用プロセスカートリッジの完成が望まれていた。

【0009】

【特許文献1】

特開平10-326023号公報（第3頁第3欄第4行目～第25行目）

【特許文献2】

特開2001-356506号公報（第3頁第4欄第13行目～第23行目）

【特許文献3】

特開平4-191745号公報（第2頁右上欄第3行目～第9行目）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高速で繰り返し使用した際に、異常画像の発生がなく、安定で解像度の高い画像を出力する電子写真装置を提供することにある。

具体的には、転写手段における逆帯電による感光体の電氣的劣化を解消し、安定で解像度の高い画像を出力する電子写真装置を提供することにある。また、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、チタニルフタロシアニン固有の高感度を維持した電子写真装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは、高速デジタル電子写真装置において、高速で繰り返し使用した際に、異常画像の発生がなく、安定で解像度の高い画像を出力するため数々の検討を行なったところ、転写手段から感光体に印加される印加電流が $65\mu\text{A}$ 以上であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中にCuK α 線（

波長 1.542 \AA) に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク ($\pm 0.2^\circ$) として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアン結晶を含むことによって、上記問題点を解決できることを見出した。このような転写電流 $65 \mu\text{A}$ 以上は、電子写真における一般的な転写電流よりも大きいものであり（図 11：電子写真学会編「続 電子写真技術の基礎と応用」第 51 頁の図 1.37 から）、特に高速での使用、好ましくは 200 mm/sec 以上の線速を有する高速デジタル電子写真装置において、より効果を得られるものである。本発明の効果の詳細な理由は不明であるが、本発明のチタニルフタロシアン結晶の化学的な安定性が高いことに由来しているものと推定される。

【0012】

即ち、上記課題は、本発明の（１）「少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置において、転写手段から感光体に印加される印加電流が $65 \mu\text{A}$ 以上であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中に $\text{CuK}\alpha$ 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク ($\pm 0.2^\circ$) として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアン結晶を含むことを特徴とする電子写真装置」、（２）「前記チタニルフタロシアン結晶において、更に 26.3° にピークを有さないことを特徴とする前記第（１）項に記載の電子写真装置」、（３）「前記電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記第（１）項または第（２）項に記載の電子写真装置」、（４）「前記電荷輸送層上に保護層を設けることを特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項の何れかに記載の電子写真装置」、（５）「前記保護層に比抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の無機顔料または金属酸化物を含有することを特徴とする前記第（４）項に記載の電

子写真装置」、(6)「前記感光体の電荷輸送層が、非ハロゲン系溶媒を用いて形成されたものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の電子写真装置」、(7)「前記非ハロゲン系溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる1種を用いることを特徴とする前記第(6)項に記載の電子写真装置」、(8)「前記電子写真感光体の導電性支持体表面が陽極酸化皮膜処理されたものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の電子写真装置」、(9)「少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の電子写真装置」、(10)「前記電子写真装置の帯電手段に、接触帯電方式を用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れかに記載の電子写真装置」、(11)「前記電子写真装置の帯電手段に、非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れかに記載の電子写真装置」、(12)「前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記第(11)項に記載の電子写真装置」、(13)「前記電子写真装置の帯電手段に、交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする前記第(10)項乃至第(12)項の何れかに記載の電子写真装置」により達成される。

【0013】

初めに図面を用いて本発明の電子写真装置を詳しく説明する。

図1は、本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図であり、下記に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図1において、感光体(1)は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなり、電荷発生層にはCuK α 線(波長 1.542\AA)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。感光体(1)はドラム状の形状を示しているが、シート状、エン

ドレスベルト状のものであっても良い。帯電ローラ (3) には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器 (ソリッド・ステート・チャージャー) 等の公知の手段を用いることが可能である。また、転写ベルト (10) は転写チャージャー、転写ローラを用いることも可能であるが、オゾン発生量の少ない転写ベルトや転写ローラ等の接触型を用いることが望ましい。なお、転写時の電圧／電流印加方式としては、定電圧方式、定電流方式のいずれの方式も用いることが可能であるが、転写電荷量を一定に保つことができ、安定性に優れた定電流方式がより望ましい。

【0014】

また、帯電方式のうち、少なくとも感光体への主帯電に用いられる帯電部材 (図1には帯電ローラ (3) として表記されている) には、特に接触帯電方式、あるいは非接触の近接配置方式が望ましい。接触帯電方式あるいは非接触の近接配置方式の帯電部材においては帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能である等のメリットを有する。

ここでいう接触方式の帯電部材とは、感光体表面に帯電部材の表面が接触するタイプのものであり、帯電ローラ、帯電ブレード、帯電ブラシの形状がある。中でも帯電ローラや帯電ブラシが良好に使用される。

【0015】

また、近接配置した帯電部材とは、感光体表面と帯電部材表面の間に $200\mu\text{m}$ 以下の空隙 (ギャップ) を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。このギャップは、大きすぎた場合には帯電が不安定になりやすく、また小さすぎた場合には、感光体に残留したトナーが存在する場合に、帯電部材表面が汚染されてしまう可能性がある。従って、ギャップは $10\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲が適当である。空隙の距離から、コロトロン、スコロトロンに代表される公知のチャージ・ワイヤータイプの帯電器、接触方式の帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電ブレードなどの接触帯電部材とは区別されるものである。

【0016】

このような近接配置された帯電部材は、その表面が感光体表面と非接触状態で

設置されるため、帯電部材表面へのトナー汚染が少ない、帯電部材表面の摩耗が少ない、帯電部材表面の物理的／化学的劣化が少ないといった利点を有し、帯電部材そのものの高耐久化も実現できるものである。接触帯電部材を使用して上記のような不具合が発生し、帯電部材の耐久性が低くなった場合、電子写真装置内での繰り返し使用において、帯電能力が低下したり、帯電が不均一になったりする。この帯電不良を回避するために、繰り返し使用においては帯電能力の低下にあわせて帯電部材への印加電圧を上昇させるなどの処置を施す。その場合には、感光体にかかる帯電によるハザードが大きくなり、結果として感光体の耐久性を低下させたり、異常画像の発生を生み出す。更に帯電部材への印加電圧上昇に伴って、帯電部材そのものの耐久性も低下させてしまう。しかしながら、非接触帯電部材を使用することにより、帯電部材の高耐久化に伴って、帯電部材の帯電能力が安定することにより、帯電部材、感光体、ひいてはシステム全体の耐久性・安定性を向上させることになる。

【0 0 1 7】

本発明において使用される近接配置された帯電部材は、感光体表面との空隙を適切に制御できる機構のものであればいかなる形状のものでも良い。例えば、感光体の回転軸と帯電部材の回転軸を機械的に固定して、適正ギャップを有するような配置にすればよい。中でも、帯電ローラの形状の帯電部材を用い、帯電部材の非画像形成部両端にギャップ形成部材を配置して、この部分のみを感光体表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させる、あるいは感光体非画像形成部両端ギャップ形成部材を配置して、この部分のみを帯電部材表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させるような方法が、簡便な方法でギャップを安定して維持できる方法である。特に特開 2 0 0 2 - 1 4 8 9 0 4 号公報、特開 2 0 0 2 - 1 4 8 9 0 5 号公報に記載された方法は良好に使用できる。帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を図 2 に示す。前記方式を用いることで、帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能、さらには、トナー等による汚れが生じない、接触による機械的摩耗が発生しない等の利点を有していることから良好に使用される。

【0 0 1 8】

更に印加方式としては、交流重畳を用いることでより帯電ムラが生じにくい等の利点を有し、良好に使用できる。特に、後述のタンデム型のフルカラー画像形成装置においては、モノクロ画像形成装置の場合に発生する帯電ムラによるハーフトーン画像の濃度ムラの問題に加え、カラーバランス（色再現性）の低下という大きな問題につながる。直流成分に交流成分を重畳することにより、前記問題点は大きく改善されるものであるが、交流成分の条件（周波数、ピーク間電圧）が大きすぎる場合には、感光体へのハザードが大きくなり、感光体の劣化を早めてしまう場合がある。このため、交流成分の重畳は必要最低限にとどめるべきである。

【0019】

交流成分の周波数に関しては感光体線速等により変化するものであるが、3 kHz以下、好ましくは2 kHz以下が妥当である。ピーク間電圧に関しては、帯電部材への印加電圧と感光体への帯電電位の関係をプロットすると、電圧を印可しているにもかかわらず感光体が帯電しない領域があり、ある点から帯電が立ち上がる電位が認められる。この立ち上り電位の2倍程度がピーク間電圧としては最適な電位（通常、1200～1500 V程度）になる。しかしながら、感光体の帯電能が低かったり、線速が非常に大きい場合には、前記の如く立ち上り電位の2倍のピーク間電圧では不足する場合がある。逆に帯電性が良好な場合には、2倍以下でも十分に電位安定性を示すことがある。従って、ピーク間電圧は立ち上り電位の3倍以下、好ましくは2倍以下が好ましい。ピーク間電圧を絶対値として書き直せば、3 kV以下、好ましくは2 kV以下、より好ましくは1.5 kVで使用されることが望ましい。

【0020】

また、画像露光部（5）には、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの高輝度を確保できる光源が使用される。これらの光源のうち、発光ダイオード、及び半導体レーザーは照射エネルギーが高く、また600～800 nmの長波長光を有するため、本発明で用いられる電荷発生材料である特定結晶型のフタロシアニン顔料が高感度を示すことから良好に使用される。

【 0 0 2 1 】

除電ランプ（２）等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（ＬＥＤ）、半導体レーザー（ＬＤ）、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【 0 0 2 2 】

かかる光源等は、図 1 に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【 0 0 2 3 】

先の帯電方式においてＡＣ成分を重畳して使用する場合や、感光体の残留電位が小さい場合等は、この除電機構を省略することもできる。また、光学的な除電ではなく静電的な除電機構（例えば、逆バイアスを印可したあるいはアース接地した除電ブラシなど）を用いることもできる。

【 0 0 2 4 】

また、現像ユニット（６）により感光体（１）上に現像されたトナーは、転写紙（７）に転写されるが、感光体（１）上に残存するトナーが生じた場合、ファークラス（１４）およびブレード（１５）により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラス、マグファークラスを始めとする公知のものが用いられる。

【 0 0 2 5 】

電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られ、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が用いられる。

【0026】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図3に示すものが挙げられる。感光体（1）は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなり、電荷発生層にはCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。また、このプロセスカートリッジを画像形成装置で用いる際は転写手段から感光体に印加される印加電流が $60\mu\text{A}$ 以上にて使用される。

【0027】

図4は、本発明のタンデム方式のフルカラー電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図4において、符号（1C）、（1M）、（1Y）、（1K）はドラム状の感光体であり、感光体（1）は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなり、電荷発生層にはCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。この感光体（1C）、（1M）、（1Y）、（1K）は図中の矢印方向に回転し、その周りに少なくとも回転順に帯電部材（2C）、（2M）、（2Y）、（2K）、現像部材（4C）、（4M）、（4Y）、（4K）、クリーニング部材（5C）、（5M）、（5Y）、（5K）が配置されている。帯電部材

(2 C), (2 M), (2 Y), (2 K) は、感光体表面を均一に帯電するための帯電装置を構成する帯電部材である。この帯電部材 (2 C), (2 M), (2 Y), (2 K) と現像部材 (4 C), (4 M), (4 Y), (4 K) の間の感光体裏面側より、図示しない露光部材からのレーザー光 (3 C), (3 M), (3 Y), (3 K) が照射され、感光体 (1 C), (1 M), (1 Y), (1 K) に静電潜像が形成されるようになっている。そして、このような感光体 (1 C), (1 M), (1 Y), (1 K) を中心とした4つの画像形成要素 (6 C), (6 M), (6 Y), (6 K) が、転写材搬送手段である転写搬送ベルト (10) に沿って並置されている。転写搬送ベルト (10) は各画像形成ユニット (6 C), (6 M), (6 Y), (6 K) の現像部材 (4 C), (4 M), (4 Y), (4 K) とクリーニング部材 (5 C), (5 M), (5 Y), (5 K) の間で感光体 (1 C), (1 M), (1 Y), (1 K) に当接しており、転写搬送ベルト (10) の感光体側の裏側に当たる面 (裏面) には転写バイアスを印加するための転写ブラシ (11 C), (11 M), (11 Y), (11 K) が配置されている。各画像形成要素 (6 C), (6 M), (6 Y), (6 K) は現像装置内部のトナーの色が異なることであり、その他は全て同様の構成となっている。

【0028】

図4に示す構成のカラー電子写真装置において、画像形成動作は次のようにして行なわれる。まず、各画像形成要素 (6 C), (6 M), (6 Y), (6 K) において、感光体 (1 C), (1 M), (1 Y), (1 K) が矢印方向 (感光体と連れ周り方向) に回転する帯電部材 (2 C), (2 M), (2 Y), (2 K) により帯電され、次に感光体の内側に配置された露光部 (図示しない) でレーザー光 (3 C), (3 M), (3 Y), (3 K) により、作成する各色の画像に対応した静電潜像が形成される。次に現像部材 (4 C), (4 M), (4 Y), (4 K) により潜像を現像してトナー像が形成される。現像部材 (4 C), (4 M), (4 Y), (4 K) は、それぞれC (シアン), M (マゼンタ), Y (イエロー), K (ブラック) のトナーで現像を行なう現像部材で、4つの感光体 (1 C), (1 M), (1 Y), (1 K) 上で作られた各色のトナー像は転写紙上で重ねられる。転写紙 (7) は給紙コロ (8) によりトレイから送り出され、一對

のレジストローラ (9) で一旦停止し、上記感光体上への画像形成とタイミングを合わせて転写搬送ベルト (10) に送られる。転写搬送ベルト (10) 上に保持された転写紙 (7) は搬送されて、各感光体 (1C), (1M), (1Y), (1K) との当接位置 (転写部) で各色トナー像の転写が行なわれる。感光体上のトナー像は、転写ブラシ (11C), (11M), (11Y), (11K) に印加された転写バイアスと感光体 (1C), (1M), (1Y), (1K) との電位差から形成される電界により、転写紙 (7) 上に転写される。そして4つの転写部を通過して4色のトナー像が重ねられた記録紙 (7) は定着装置 (12) に搬送され、トナーが定着されて、図示しない排紙部に排紙される。また、転写部で転写されずに各感光体 (1C), (1M), (1Y), (1K) 上に残った残留トナーは、クリーニング装置 (5C), (5M), (5Y), (5K) で回収される。なお、図5の例では画像形成要素は転写紙搬送方向上流側から下流側に向けて、C (シアン), M (マゼンタ), Y (イエロー), K (ブラック) の色の順で並んでいるが、この順番に限るものではなく、色順は任意に設定されるものである。また、黒色のみの原稿を作成する際には、黒色以外の画像形成要素 ((6C), (6M), (6Y)) が停止するような機構を設けることは本発明に特に有効に利用できる。更に、図4において帯電部材は感光体と当接しているが、図2に示したような帯電機構にすることにより、両者の間に適当なギャップ (10-200 μ m 程度) を設けてやることにより、両者の摩耗量が低減できると共に、帯電部材へのトナーフィルミングが少なくて済み良好に使用できる。

【0029】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、各々の電子写真要素はプロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置 (部品) である。

【0030】

以下、本発明に用いられる電子写真感光体について詳しく説明する。

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸

送層を形成してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中にCuK α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含有するものである。

この結晶型は、特開2001-19871号公報に記載されているものであるが、このチタニルフタロシアニン結晶を用いることで、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下を生じない安定な電子写真感光体を得ることができる。

【0031】

また、チタニルフタロシアニン結晶の合成方法として、特開平6-293769号公報に記載されているように、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が良好に用いられるものである。この方法の最大のメリットは、合成されたチタニルフタロシアニン結晶がハロゲン化フリーであることである。チタニルフタロシアニン結晶は不純物としてのハロゲン化チタニルフタロシアニン結晶を含むと、これを用いた感光体の静電特性において光感度の低下や、帯電性の低下といった悪影響を及ぼす場合が多い（Japan Hardcopy'89 論文集 p.103 1989年）。本発明においても、特開2001-19871号公報に記載されているようなハロゲン化フリーチタニルフタロシアニン結晶をメインに対象にしているものであり、これらの材料が有効に使用される。

【0032】

ここでまず、本発明で用いられる特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶の合成方法について述べる。

初めにチタニルフタロシアニン結晶の合成粗品の合成法について述べる。

フタロシアニン類の合成方法は古くから知られており、Moser等による「Phthalocyanine Compounds」（1963年）、「The Phthalocyanines」（1983年）、特開平6-293769号公報等に記載されている。

【0033】

例えば、第1の方法として、無水フタル酸類、金属あるいはハロゲン化金属及び尿素の混合物を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒が併用される。第2の方法としては、フタロニトリル類とハロゲン化金属を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この方法は、第1の方法で製造できないフタロシアニン類、例えば、アルミニウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、オキソバナジウムフタロシアニン類、オキソチタニウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類等に用いられる。第3の方法は、無水フタル酸あるいはフタロニトリル類とアンモニアを先ず反応させて、例えば1, 3-ジイミノイソインドリン類等の中間体を製造し、次いでハロゲン化金属と高沸点溶媒中で反応させる方法である。第4の方法は、尿素等存在下で、フタロニトリル類と金属アルコキシドを反応させる方法である。特に、第4の方法はベンゼン環への塩素化（ハロゲン化）が起こらず、電子写真用材料の合成法としては、極めて有用な方法である。

【0034】

次に、不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）の合成法について述べる。この方法は、フタロシアニン類を硫酸に溶解した後、水で希釈し、再析出させる方法であり、アシッド・ペースト法あるいはアシッド・スラリー法と呼ばれるものが使用できる。

具体的な方法としては、上記の合成粗品を10～50倍量の濃硫酸に溶解し、必要に応じて不溶物を濾過等により除去し、これを硫酸の10～50倍量の充分に冷却した水もしくは氷水にゆっくりと投入し、チタニルフタロシアニンを再析出させる。析出したチタニルフタロシアニンを濾過した後、イオン交換水で洗浄・濾過を行ない、濾液が中性になるまで充分にこの操作を繰り返す。最終的に、綺麗なイオン交換水で洗浄した後、濾過を行ない、固形分濃度で5～15wt%程度の水ペーストを得る。このように作製したものが本発明に用いる不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）である。この際、この不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）が、CuK α の特性X線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ ± 0

． 2°) として、少なくとも 7. 0 ~ 7. 5° に最大回折ピークを有するものであることが好ましい。特に、その回折ピークの半値巾が 1° 以上であることがより好ましい。更に、一次粒子の平均粒子サイズが 0. 1 μ m 以下であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

次に、結晶変換方法について述べる。

結晶変換は、前記不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）を、Cu K α の特性 X 線（波長 1. 5 4 2 Å）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0. 2^\circ$ ）として、少なくとも 2 7. 2° に最大回折ピークを有し、更に 9. 4°、9. 6°、2 4. 0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7. 3° にピークを有し、 7. 4 ~ 9. 4° の範囲にピークを有さず、かつ 2 6. 3° にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶に変換する工程である。

具体的な方法としては、前記不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）を乾燥せずに、水の存在下の元で有機溶媒と共に混合・攪拌することにより、前記結晶型を得るものである。

【 0 0 3 6 】

この際、使用される有機溶媒は、所望の結晶型を得られるものであれば、いかなる有機溶媒も使用できるが、特にテトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1, 1, 2 - トリクロロエタンの中から選ばれる 1 種を選択すると、良好な結果が得られる。これら有機溶媒は単独で用いることが好ましいが、これらの有機溶媒を 2 種以上混合する、あるいは他の溶媒と混合して用いることも可能である。

【 0 0 3 7 】

結晶変換の操作において、本発明者らが観察したところによれば、前述の不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）は、一次粒径が 0. 1 μ m 以下（そのほとんどが 0. 0 1 ~ 0. 0 5 μ m 程度）であるが、結晶変換の際に際しては、結晶成長と共に結晶が変換されることが分かった。通常、この種の結晶変換においては、原料の残存をおそれて十分な結晶変換時間を確保

し、結晶変換が十二分に行なわれた後に、濾過を行ない、所望の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶を得るものである。このため、原料として十分に小さな一次粒子を有する原料を用いているにもかかわらず、結晶変換後の結晶としては一次粒子の大きな結晶（概ね $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）を得ているものである。

【0038】

このように作製されたチタニルフタロシアニン結晶を分散するにあたっては、分散後の粒子サイズを小さなもの（ $0.2 \mu\text{m}$ 以下程度）にするため、強いシェアを与えることで分散を行ない、更には必要に応じて一次粒子を粉碎する強いエネルギーを与えて分散を行なっている。この結果、前述の如き、粒子の一部が所望の結晶型でない結晶型へと転移し易い結果を生んでいる。

【0039】

このような事実に対して、結晶変換時に作製される一次粒子をできる限り小さいものを作製することは有効な手段である。このために、結晶変換溶媒を前述のように適正なものを選択し、結晶変換効率を高めつつ、結晶変換を短時間に完了させるために、溶媒とチタニルフタロシアニン水ペースト（前述の如き作製した原料）を十分に接触させるために強い攪拌を用いるような手法は有効である。具体的には、攪拌力の非常に強いプロペラを用いた攪拌、ホモジナイザー（ホモミキサー）のような強烈な攪拌（分散）手段を用いるなどの手法により、短時間で結晶変換を実現させるものである。これらの条件により、原料が残存することなく、結晶変換が充分に行なわれ、かつ結晶成長が起こらない状態のチタニルフタロシアニン結晶を得ることができる。

【0040】

また、上述のように結晶粒子サイズと結晶変換時間は比例関係にあるため、所定の反応（結晶変換）が完了したら、反応を直ちに停止させる方法も有効な手段である。上述のように結晶変換を行なった後、直ちに結晶変換の起こりにくい溶媒を大量に添加することが前記手段として挙げられる。結晶変換の起こりにくい溶媒としては、アルコール系、エステル系などの溶媒が挙げられる。これらの溶媒を結晶変換溶媒に対して、10倍程度加えることにより、結晶変換を停止することができる。

【0041】

続いて、結晶変換されたチタニルフタロシアニン結晶は直ちに濾過されることにより、結晶変換溶媒と分別される。この濾過に際しては、適当なサイズのフィルターを用いることにより行なわれる。この際、減圧濾過を用いることが最も適当である。

その後、分別されたチタニルフタロシアニン結晶は、必要に応じて加熱乾燥される。加熱乾燥に使用する乾燥機は、公知のものがいずれも使用可能であるが、大気下で行なう場合には送風型の乾燥機が好ましい。更に、乾燥速度を早め、本発明の効果をより顕著に発現させるために減圧下の乾燥も非常に有効な手段である。特に、高温で分解する、あるいは結晶型が変化するような材料に対しては有効な手段である。特に 10 mmHg よりも真空度が高い状態で乾燥することが有効である。

【0042】

このように得られた特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶は、電子写真感光体用電荷発生物質として極めて有用である。しかしながら、先述のように結晶型が不安定であり、分散液を作製する際に結晶型が転移し易いという欠点を有しているものであった。しかしながら、本発明のように一次粒子を限りなく小さなものに合成することにより、分散液作製時に過剰なシアを与えることなく、平均粒径の小さな分散液を作製することができ、結晶型も極めて安定に（合成した結晶型を変えることなく）作製することができるものである。

【0043】

分散液の作製に関しては一般的な方法が用いられ、前記チタニルフタロシアニン結晶を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、超音波などを用いて分散することで得られるものである。この際、バインダー樹脂は感光体の静電特性などにより、また溶媒は顔料へのぬれ性、顔料の分散性などにより選択すればよい。

【0044】

続いて、本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明する。

図5は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

また、図6は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(31)上に、中間層(33)、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

【0045】

導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0046】

また、これらの中でも陽極酸化皮膜処理を簡便に行なうことのできるアルミニウムからなる円筒状支持体が最も良好に使用できる。ここでいうアルミニウムとは、純アルミ系あるいはアルミニウム合金のいずれをも含むものである。具体的には、JIS1000番台、3000番台、6000番台のアルミニウムあるいはアルミニウム合金が最も適している。陽極酸化皮膜は各種金属、各種合金を電解質溶液中において陽極酸化処理したものであるが、中でもアルミニウムもしくはアルミニウム合金を電解質溶液中で陽極酸化処理を行なったアルマイトと呼ばれる被膜が本発明に用いる感光体には最も適している。特に、反転現象(ネガ・ポジ現象)に用いた際に発生する点欠陥(黒ポチ、地汚れ)を防止する点で優れている。

【0047】

陽極酸化処理は、クロム酸、硫酸、蔞酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸などの酸性浴中において行なわれる。このうち、硫酸浴による処理が最も適している。一例を挙げると、硫酸濃度：10－20%、浴温：5－25℃、電流密度：1－4 A/dm²、電解電圧：5－30 V、処理時間：5－60分程度の範囲で処理が行なわれるが、これに限定するものではない。このように作製される陽極酸化皮膜は、多孔質であり、また絶縁性が高いため、表面が非常に不安定な状況である。このため、作製後の経時変化が存在し、陽極酸化皮膜の物性値が変化しやすい。これを回避するため、陽極酸化皮膜を更に封孔処理することが望ましい。封孔処理には、フッ化ニッケルや酢酸ニッケルを含有する水溶液に陽極酸化皮膜を浸漬する方法、陽極酸化皮膜を沸騰水に浸漬する方法、加圧水蒸気により処理する方法などがある。このうち、酢酸ニッケルを含有する水溶液に浸漬する方法が最も好ましい。封孔処理に引き続き、陽極酸化皮膜の洗浄処理が行なわれる。これは、封孔処理により付着した金属塩等の過剰なものを除去することが主な目的である。これが支持体（陽極酸化皮膜）表面に過剰に残存すると、この上に形成する塗膜の品質に悪影響を与えるだけでなく、一般的に低抵抗成分が残ってしまうため、逆に地汚れの発生原因にもなってしまう。洗浄は純水1回の洗浄でも構わないが、通常は他段階の洗浄を行なう。この際、最終の洗浄液が可能な限りきれい（脱イオンされた）ものであることが好ましい。また、他段階の洗浄工程のうち1工程に接触部材による物理的なこすり洗浄を施すことが望ましい。以上のようにして形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、5－15 μm程度が望ましい。これより薄すぎる場合には陽極酸化皮膜としてのバリア性の効果が充分でなく、これより厚すぎる場合には電極としての時定数が大きくなりすぎて、残留電位の発生や感光体のレスポンスが低下する場合がある。

【0048】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体（31）として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、IT

○などの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0049】

更に、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、ポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

【0050】

次に、感光層について説明する。感光層は前述のように、電荷発生層(35)と電荷輸送層(37)で構成される積層型が感度、耐久性において優れた特性を示し、良好に使用される。

【0051】

電荷発生層(35)は、電荷発生物質として、CuK α の特性X線(波長1.542 Å)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有する結晶型)に変換する工程である。特に、前記結晶型のうち、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶が良好に用いられ、

更に 26.3° にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶は特に良好に用いられる。

電荷発生層 (35) は、前記顔料を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0052】

必要に応じて電荷発生層 (35) に用いられる結着樹脂としては、必要に応じて電荷発生層 (35) に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等があげられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質 100 重量部に対し 0~500 重量部、好ましくは 10~300 重量部が適当である。

【0053】

ここで用いられる溶剤としては、例えばイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層 35 の膜厚は、0.01~5 μm 程度が適当であり、好ましくは 0.1~2 μm である。

【0054】

電荷輸送層 (37) は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0055】

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- γ -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0056】

結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送物質の量は結着樹脂 100 重量部に対し、20～300 重量部、好ましくは 40～150 重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は 5～100 μm 程度とすることが好ましい。

【0057】

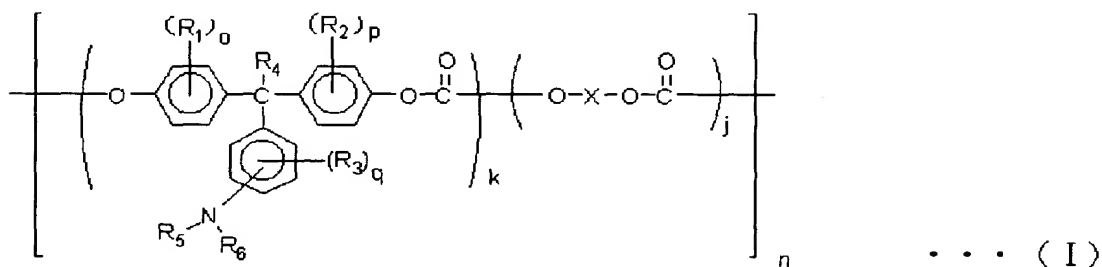
ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。中でも、環境への負荷低減等の意図から、非ハロゲン系溶媒の使用は望ましいものである。具体的には、テトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体が良好に用いられる。

【0058】

また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、式 (I) ～ (X) 式で表わされる高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示す。

【0059】

【化 1】

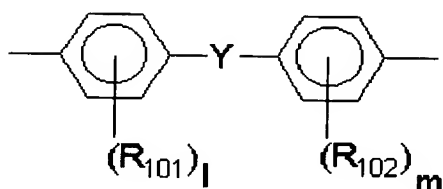


式中、 R_1 , R_2 , R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基またはハロゲン原子、 R_4 は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 , R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o , p , q はそれぞれ独立して 0～4 の整数、 k , j は組成を表わし、 $0.1 \leq k \leq 1$, $0 \leq j \leq 0.9$, n は繰

り返し単位数を表わし 5～5000 の整数である。X は脂肪族の 2 価基、環状脂肪族の 2 価基、または下記一般式で表わされる 2 価基を表わす。

【0060】

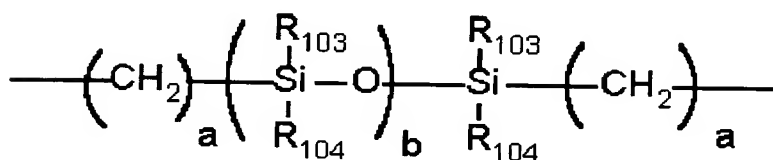
【化 2】



式中、R 1 0 1, R 1 0 2 は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表わす。1、m は 0～4 の整数、Y は単結合、炭素原子数 1～12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ (式中 Z は脂肪族の 2 価基を表わす。) または、

【0061】

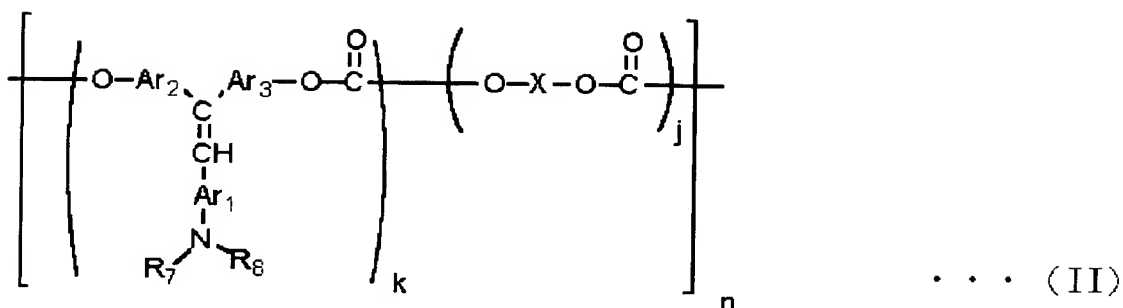
【化 3】



(式中、a は 1～20 の整数、b は 1～2000 の整数、R 1 0 3、R 1 0 4 は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表わす。) を表わす。ここで、R 1 0 1 と R 1 0 2, R 1 0 3 と R 1 0 4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0062】

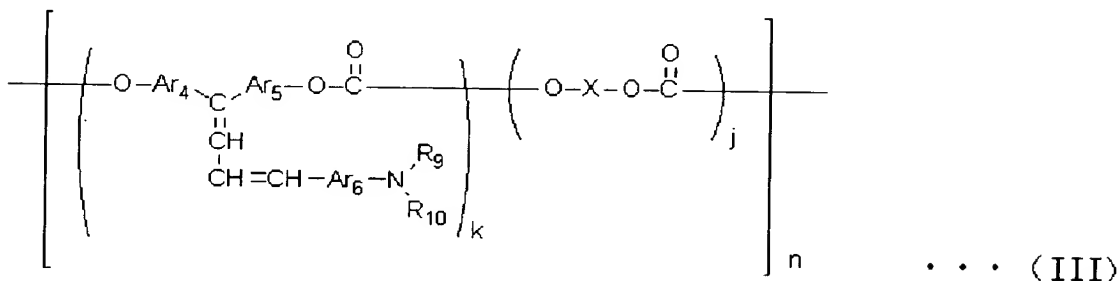
【化4】



式中、 R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(I)の場合と同じである。

【0063】

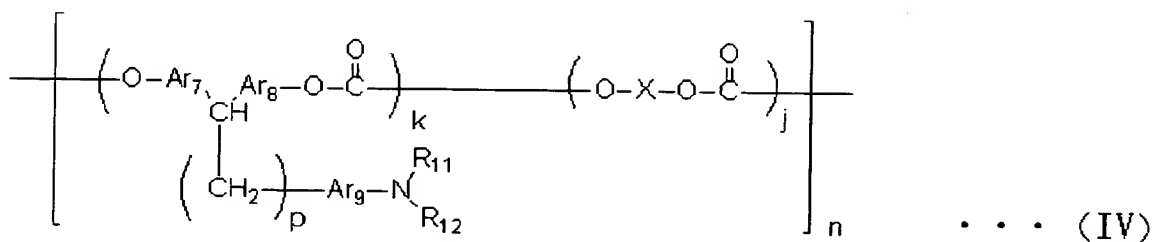
【化5】



式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(I)の場合と同じである。

【0064】

【化6】

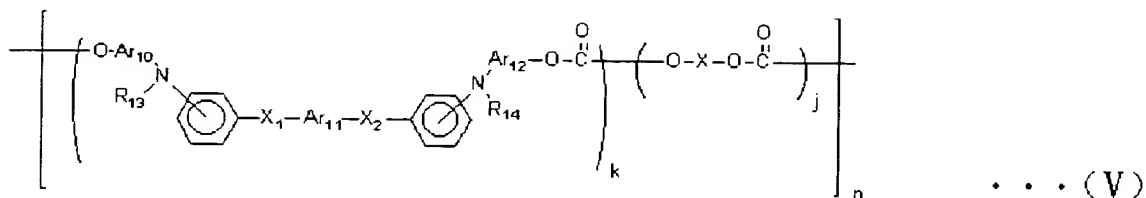


式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一あるいは異なるアリレン基、 p は1～5の整数を表わす。 X 、 k 、 j

および n は、式 (I) の場合と同じである。

【0065】

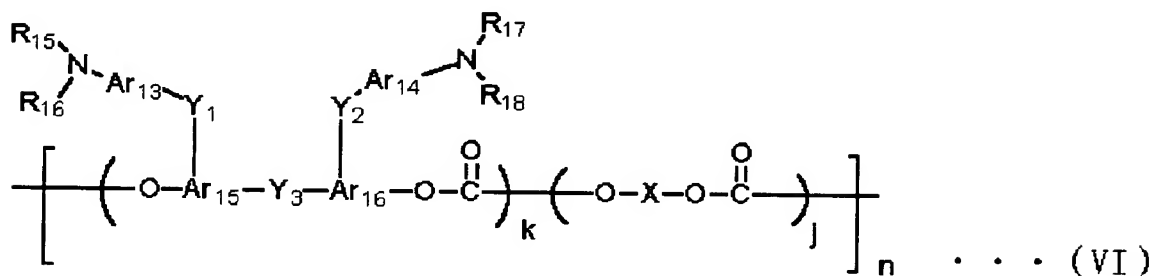
【化7】



式中、 R_{13} 、 R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} は同一あるいは異なるアリレン基、 X_1 、 X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、または置換もしくは無置換のビニレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式 (I) の場合と同じである。

【0066】

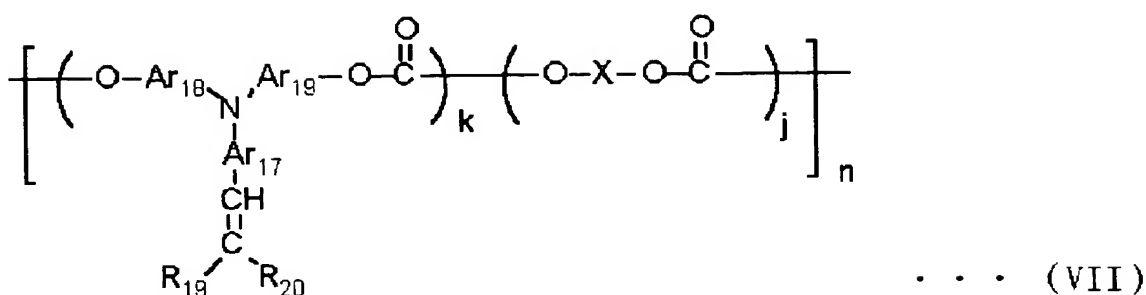
【化8】



式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一あるいは異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わし同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、式 (I) の場合と同じである。

【0067】

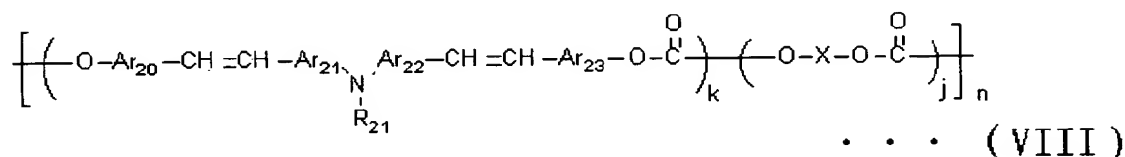
【化 9】



式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(I)の場合と同じである。

【0068】

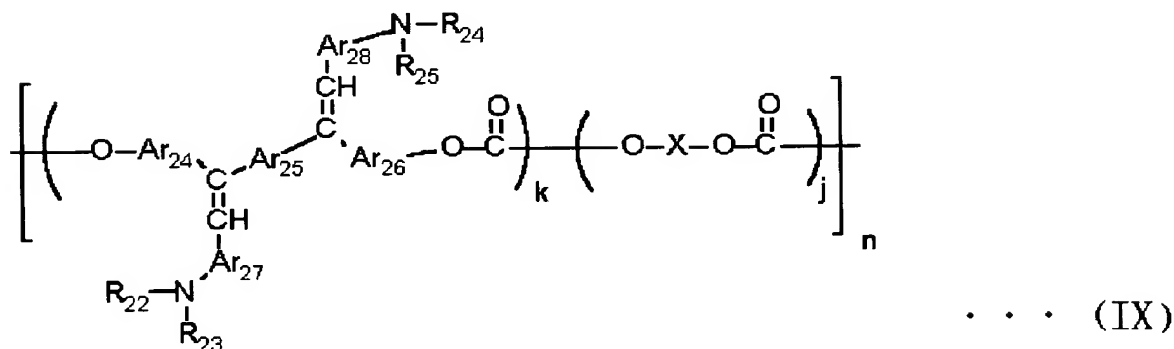
【化 10】



式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(I)の場合と同じである。

【0069】

【化 11】

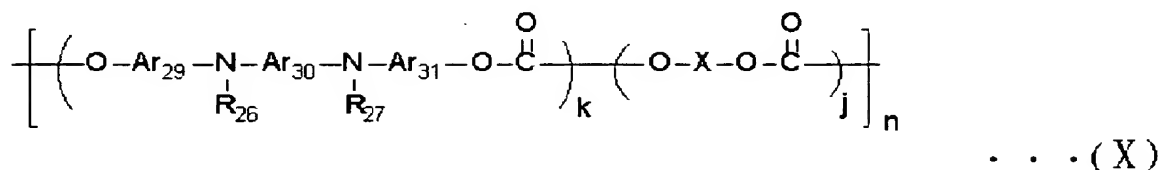


式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 A

r_{24} , Ar_{25} , Ar_{26} , Ar_{27} , Ar_{28} は同一あるいはまたは異なるアリレン基を表わす。 X , k , j および n は、式(I)の場合と同じである。

【0070】

【化12】



式中、 R_{26} , R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} , Ar_{30} , Ar_{31} は同一あるいは異なるアリレン基を表わす。 X , k , j および n は、式(I)の場合と同じである。

【0071】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送物質として、上述の高分子電荷輸送物質の他に、電荷輸送層の成膜時には電子供与性基を有するモノマーあるいはオリゴマーの状態、成膜後に硬化反応あるいは架橋反応をさせることで、最終的に2次元あるいは3次元の架橋構造を有する重合体も含むものである。

【0072】

これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層、あるいは架橋構造を有する重合体は耐摩耗性に優れたものである。通常、電子写真プロセスにおいては、帯電電位（未露光部電位）は一定であるため、繰り返し使用により感光体の表面層が摩耗すると、その分だけ感光体にかかる電界強度が高くなってしまう。この電界強度の上昇に伴い、地汚れの発生頻度が高くなるため、感光体の耐摩耗性が高いことは、地汚れに対して有利である。これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層は、自身が高分子化合物であるため成膜性に優れ、低分子分散型高分子からなる電荷輸送層に比べ、電荷輸送部位を高密度に構成することが可能で電荷輸送能に優れたものである。このため、高分子電荷輸送物質を用いた電荷輸送層を有する感光体には高速応答性が期待できる。

【0073】

その他の電子供与性基を有する重合体としては、公知単量体の共重合体や、ブ

ロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平 3-109406 号公報、特開 2000-206723 号公報、特開 2001-34001 号公報等に開示されているような電子供与性基を有する架橋重合体などを用いることも可能である。

【0074】

本発明において電荷輸送層 (37) 中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して 0~30 重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0~1 重量%が適当である。

【0075】

本発明の電子写真感光体には、導電性支持体 (31) と感光層との間に中間層を設けることができる。中間層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶媒で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0076】

これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の中間層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン (パ

リレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。中間層の膜厚は $0 \sim 5 \mu\text{m}$ が適当である。

【0077】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。近年、日常的にコンピュータの使用が行なわれるようになり、プリンターによる高速出力とともに、装置の小型も望まれている。従って、保護層を設け、耐久性を向上させることによって、本発明の高感度で異常欠陥のない感光体を有用に用いることができる。

【0078】

本発明の感光体においては、感光層保護の目的で、保護層(39)が感光層の上に設けられることもある。保護層(39)に使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。中でも、ポリカーボネートもしくはポリアリレートが最も良好に使用できる。

【0079】

保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコーン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム、シリカ等の無機フィラー、また有機フィラーを分散したもの等を添加することができる。

また、感光体の保護層に用いられるフィラー材料のうち有機性フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、 α -カーボン粉末等が挙げられ、無機性フィラー材料としては、銅、スズ

、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。特に、フィラーの硬度の点からは、この中でも無機材料を用いることが有利である。特に、シリカ、酸化チタン、アルミナが有効に使用できる。

【0080】

保護層中のフィラー濃度は使用するフィラー種により、また感光体を使用する電子写真プロセス条件によっても異なるが、保護層の最表層側において全固形分に対するフィラーの比で5重量%以上、好ましくは10重量%以上、50重量%以下、好ましくは30重量%以下程度が良好である。

また、使用するフィラーの体積平均粒径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が良好に使用され、好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲である。この場合、平均粒径が小さすぎると耐摩耗性が十分に発揮されず、大きすぎると塗膜の表面性が悪くなったり、塗膜そのものが形成できなかつたりするからである。

【0081】

なお、本発明におけるフィラーの平均粒径とは、特別な記載のない限り体積平均粒径であり、超遠心式自動粒度分布測定装置：CAPA-700（堀場製作所製）により求めたものである。この際、累積分布の50%に相当する粒子径（Median系）として算出されたものである。また、同時に測定される各々の粒子の標準偏差が $1\mu\text{m}$ 以下であることが重要である。これ以上の標準偏差の値である場合には、粒度分布が広すぎて、本発明の効果が顕著に得られなくなってしまう場合がある。

また、本発明で使用するフィラーのpHも解像度やフィラーの分散性に大きく影響する。その理由の一つとしては、フィラー、特に金属酸化物は製造時に塩酸等が残存することが考えられる。その残存量が多い場合には、画像ボケの発生は避けられず、またそれは残存量によってはフィラーの分散性にも影響を及ぼす場合がある。

【0082】

もう一つの理由としては、フィラー、特に金属酸化物の表面における帯電性の違いによるものである。通常、液体中に分散している粒子はプラスあるいはマイナスに帯電しており、それを電氣的に中性に保とうとして反対の電荷を持つイオンが集まり、そこで電気二重層が形成されることによって粒子の分散状態は安定化している。粒子から遠ざかるに従いその電位（ゼータ電位）は徐々に低くなり、粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位はゼロとなる。従って、ゼータ電位の絶対値の増加によって粒子の反発力が高くなることによって安定性は高くなり、ゼロに近づくに従い凝集しやすく不安定になる。一方、系の pH 値によってゼータ電位は大きく変動し、ある pH 値において電位はゼロとなり等電点を持つことになる。従って、系の等電点からできるだけ遠ざけて、ゼータ電位の絶対値を高めることによって分散系の安定化が図られることになる。

【0083】

本発明の構成においては、フィラーとしては前述の等電点における pH が、少なくとも 5 以上を示すものが画像ボケ抑制の点から好ましく、より塩基性を示すフィラーであるほどその効果が高くなる傾向があることが確認された。等電点における pH が高い塩基性を示すフィラーは、系が酸性であったほうがゼータ電位はより高くなることにより、分散性及びその安定性は向上することになる。

ここで、本発明におけるフィラーの pH は、ゼータ電位から等電点における pH 値を記載した。この際、ゼータ電位の測定は、大塚電子（株）製レーザーゼータ電位計にて測定した。

【0084】

更に、画像ボケが発生しにくいフィラーとしては、電気絶縁性が高いフィラー（比抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上）が好ましく、フィラーの pH が 5 以上を示すものやフィラーの誘電率が 5 以上を示すものが特に有効に使用できる。また、pH が 5 以上のフィラーあるいは誘電率が 5 以上のフィラーを単独で使用することはもちろん、pH が 5 以下のフィラーと pH が 5 以上のフィラーとを 2 種類以上を混合したり、誘電率が 5 以下のフィラーと誘電率が 5 以上のフィラーとを 2 種類以上混合したりして用いることも可能である。また、これらのフィラーの中でも高い絶縁性を有し、熱安定性が高い上に、耐摩耗性が高い六方細密構造である

α 型アルミナは、画像ボケの抑制や耐摩耗性の向上の点から特に有用である。

【0085】

本発明において使用するフィラーの比抵抗は以下のように定義される。フィラーのような粉体は、充填率によりその比抵抗値が異なるので、一定の条件下で測定する必要がある。本発明においては、特開平 5 - 9 4 0 4 9 号公報（図 1）、特開平 5 - 1 1 3 6 8 8 号公報（図 1）に示された測定装置と同様の構成の装置を用いて、フィラーの比抵抗値を測定し、この値を用いた。測定装置において、電極面積は 4.0 cm^2 である。測定前に片側の電極に 4 kg の荷重を 1 分間かけ、電極間距離が 4 mm になるように試料量を調節する。測定の際は、上部電極の重量（ 1 kg ）の荷重状態で測定を行ない、印加電圧は 100 V にて測定する。 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の領域は、HIGH RESISTANCE METER（横河ヒューレットパッカー）、それ以下の領域についてはデジタルマルチメーター（フルーク）により測定した。これにより得られた比抵抗値を本発明でいうところの比抵抗値と定義するものである。

【0086】

フィラーの誘電率は以下のように測定した。上述のような比抵抗の測定と同様なセルを用い、荷重をかけた後に、静電容量を測定し、これより誘電率を求めた。静電容量の測定は、誘電体損測定器（安藤電気）を使用した。

【0087】

更に、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤すべてを使用することができるが、フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸等、あるいはこれらとシランカップリング剤との混合処理や、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、シリコン、ステアリン酸アルミニウム等、あるいはそれらの混合処

理がフィラーの分散性及び画像ボケの点からより好ましい。シランカップリング剤による処理は、画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を抑制できる場合がある。表面処理量については、用いるフィラーの平均一次粒径によって異なるが、3～30 wt %が適しており、5～20 wt %がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。これらフィラー材料は単独もしくは2種類以上混合して用いられる。フィラーの表面処理量に関しては、上述のようにフィラー量に対する使用する表面処理剤の重量比で定義される。

【0088】

これらフィラー材料は、適当な分散機を用いることにより分散できる。また、保護層の透過率の点から使用するフィラーは1次粒子レベルまで分散され、凝集体が少ないほうが好ましい。

【0089】

また、保護層(39)には残留電位低減、応答性改良のため、電荷輸送物質を含有しても良い。電荷輸送物質は、電荷輸送層の説明のところに記載した材料を用いることができる。電荷輸送物質として、低分子電荷輸送物質を用いる場合には、保護層中における濃度傾斜を設けても構わない。耐摩耗性向上のため、表面側を低濃度にすることは有効な手段である。ここでいう濃度とは、保護層を構成する全材料の総重量に対する低分子電荷輸送物質の重量の比を表わし、濃度傾斜とは上記重量比において表面側において濃度が低くなるような傾斜を設けることを示す。また、高分子電荷輸送物質を用いることは、感光体の耐久性を高める点で非常に有利である。

【0090】

保護層の形成法としては通常塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1～10 μm 程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0091】

上述したように、感光層(電荷輸送層)に高分子電荷輸送物質を使用したり、

あるいは感光体の表面に保護層を設けることは、各々の感光体の耐久性（耐摩耗性）を高めるだけでなく、後述のようなタンデム型フルカラー画像形成装置中で使用される場合には、モノクロ画像形成装置にはない新たな効果をも生み出すものである。

【0092】

フルカラーの画像の場合、様々な形態の画像が入力されるが、逆に定型的な画像も入力される場合がある。例えば、日本語の文書等における検印の存在などである。検印のようなものは通常、画像領域の端のほうに位置され、また使用される色も限定される。ランダムな画像が常に書き込まれているような状態においては、画像形成要素中の感光体には、平均的に画像書き込み、現像、転写が行なわれることになるが、上述のように特定の部分に数多くの画像形成が繰り返されたり、特定の画像形成要素ばかり使用された場合には、その耐久性のバランスを欠くことにつながる。このような状態で表面の耐久性（物理的・化学的・機械的）の小さな感光体が使用された場合には、この差が顕著になり、画像上の問題になりやすい。一方、感光体を高耐久化した場合には、このような局所的な変化量が小さく、結果的に画像上の欠陥として現われにくくなるため、高耐久化を実現すると共に、出力画像の安定性をも増すことになり、非常に有効である。

【0093】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

まず、本発明に用いた電荷発生材料の合成例について述べる。

（合成例1）

1, 3-ジイミノイソインドリン 29.2 g とスルホラン 200 ml を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド 20.4 g を滴下する。滴下終了後、徐々に 180℃まで昇温し、反応温度を 170℃～180℃の間に保ちながら 5 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに 80℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗

チタニルフタロシアニンを20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の氷水に搅拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗いを繰り返し、チタニルフタロシアニ顔料のウェットケーキを得た。得られたこのウェットケーキ2gをテトラヒドロフラン20gに投入し、4時間搅拌を行なった。これにメタノール100gを追加して、1時間搅拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、本発明のチタニルフタロシアニン粉末を得た。

得られたチタニルフタロシアニン粉末を、下記の条件によりX線回折スペクトル測定したところ、Cu-K α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角 2θ が $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有し、かつ $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果を図7に示す。

【0094】

（X線回折スペクトル測定条件）

X線管球：Cu

電圧：50 kV

電流：30 mA

走査速度： 2° / 分

走査範囲： $3^\circ \sim 40^\circ$

時定数：2 秒

【0095】

（合成例2）

特開平1-299874号（特許第2512081号）公報、実施例1に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の合成例1で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物1gをポリエチレングリコール50gに加え、100gのガラスビーズと共に、サンドミルを行なった。結晶転移後、希硫酸、水酸化アンモニウム水溶液で順次洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【0096】

（合成例3）

特開平3-269064号（特許第2584682号）公報、製造例1に記載

の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の合成例1で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物1gをイオン交換水10gとモノクロルベンゼン1gの混合溶媒中で1時間攪拌(50℃)した後、メタノールとイオン交換水で洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【0097】

(合成例4)

特開平2-8256号(特公平7-91486号)公報の製造例に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、フタロジニトリル9.8gと1-クロロナフタレン75mlを攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン2.2mlを滴下する。滴下終了後、徐々に200℃まで昇温し、反応温度を200℃~220℃の間に保ちながら3時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷し130℃になったところ熱時ろ過し、次いで1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、次にメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後、乾燥し顔料を得た。

【0098】

(合成例5)

特開昭64-17066号(特公平7-97221号)公報、合成例1に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、 α 型TiOPc5部を食塩10gおよびアセトフェノン5gと共にサンドグライNDERにて100℃にて10時間結晶変換処理を行なった。これをイオン交換水及びメタノールで洗浄し、希硫酸水溶液で精製し、イオン交換水で酸分がなくなるまで洗浄した後、乾燥して顔料を得た。

【0099】

(合成例6)

特開平11-5919号(特許第3003664号)公報、実施例1に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、1-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン部7.6部をキノリン50部中で200℃にて2時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩化水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、チタ

ニルフトロシアニンを得た。このチタニルフトロシアニン 2 部を 5℃の 9 8 % 硫酸 4 0 部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約 1 時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した 4 0 0 部の氷水中に、ゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残量しなくなるまで蒸留水で洗浄し、ウェットケーキを得る。そのケーキを THF 1 0 0 部中で約 5 時間攪拌を行ない、ろ過、THF による洗浄を行ない乾燥後、顔料を得た。

【0 1 0 0】

(合成例 7)

特開平 3 - 2 5 5 4 5 6 号 (特許第 3 0 0 5 0 5 2 号) 公報、合成例 2 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、左記の合成例 1 で作製したウェットケーキ 1 0 部を塩化ナトリウム 1 5 部とジエチレングリコール 7 部に混合し、8 0℃の加熱下で自動乳鉢により 6 0 時間ミリング処理を行なった。次に、この処理品に含まれる塩化ナトリウムとジエチレングリコールを完全に除去するために十分な水洗を行なった。これを減圧乾燥した後にシクロヘキサノン 2 0 0 部と直径 1 mm のガラスビーズを加えて、3 0 分間サンドミルにより処理を行ない、顔料を得た。

【0 1 0 1】

以上の合成例 2 ~ 7 で作製した顔料は、先程と同様の方法で X 線回折スペクトルを測定し、それぞれの公報に記載のスペクトルと同様であることを確認した。表 1 にそれぞれの X 線回折スペクトルと合成例 1 で得られた顔料の X 線回折スペクトルのピーク位置の特徴を示す。

【0 1 0 2】

【表 1】

	最大 ピーク	最低角 ピーク	9.4° の ピーク	9.6° の ピーク	7.4～9.4° の 範囲のピーク	26.3° の ピーク
合成例 1	27.2°	7.3°	あり	あり	なし	なし
合成例 2	27.2°	7.3°	なし	なし	なし	なし
合成例 3	27.2°	9.6°	あり	あり	なし	なし
合成例 4	27.2°	7.4°	なし	あり	なし	なし
合成例 5	27.2°	7.3°	あり	あり	あり(7.5°)	なし
合成例 6	27.2°	7.5°	なし	あり	あり(7.5°)	なし
合成例 7	27.2°	7.4°	なし	なし	あり(9.2°)	あり

【0103】

(感光体作製例 1)

直径 60 mm のアルミニウムシリンダー (JIS 1050) に、下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、 $3.5\ \mu\text{m}$ の下引き層、電荷発生層、 $25\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し、積層感光体を作製した (感光体 1 とする)。なお、電荷発生層の膜厚は、 $780\ \text{nm}$ における電荷発生層の透過率が 20% になるように調整した。電荷発生層の透過率は、下記組成の電荷発生層塗工液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き付けたアルミシリンダーに感光体作製と同じ条件で塗工を行ない、比較対照を電荷発生層を塗工していないポリエチレンテレフタレートフィルムとし、市販の分光光度計 (島津：UV-3100) にて、 $780\ \text{nm}$ の透過率を評価した。

◎下引き層塗工液

酸化チタン (CR-EL：石原産業社製) 70 部

アルキッド樹脂 15 部

(ベッコライト M6401-50-S (固形分 50%)、

大日本インキ化学工業製)

メラミン樹脂 10 部

(スーパーベッカミン L-121-60 (固形分 60%)、

大日本インキ化学工業製)

2-ブタノン

100部

◎電荷発生層塗工液

下記組成の分散液を下に示す条件のビーズミリングにより作製した。

合成例1で作製したチタニルフタロシアニン顔料 15部

ポリビニルブチラール (積水化学製: BX-1) 10部

2-ブタノン 280部

市販のビーズミル分散機に直径0.5mmのPSZボールを用い、ポリビニルブチラールを溶解した2-ブタノンおよび顔料を全て投入し、ローター回転数1500 r. p. m. にて30分間分散を行ない、分散液を作製した。

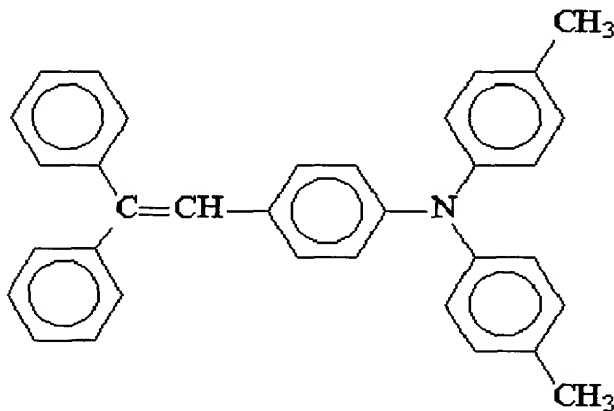
◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製) 10部

下記構造式の電荷輸送物質 7部

【0104】

【化13】



塩化メチレン

80部

【0105】

(感光体作製例2~7)

感光体作製例1で使用した電荷発生層塗工液に用いたチタニルフタロシアニン顔料 (合成例1で作製) をそれぞれ、合成例2~7で作製したチタニルフタロシアニン顔料に変更した以外は、感光体作製例1と同様に感光体を作製した。なお

、電荷発生層の膜厚は、感光体作製例 1 と同様に、すべての塗工液を用いた場合に 780 nm の透過率が 20 % になるように調整した。

【0106】

(実施例 1 および比較例 1 ~ 13)

以上のように作製した感光体作製例 1 ~ 7 の電子写真感光体を図 1 に示す電子写真装置に搭載し、画像露光光源を 780 nm の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）、帯電部材として接触方式の帯電ローラ、転写部材として転写ベルトを用い、下記の帯電、転写条件にて、書き込み率 6 % のチャートを用い、連続 20 万枚印刷後の画像を評価し、文字抜け、地汚れの有無を確認した（試験環境は、22℃ - 55% RH である）。なお、評価は 3 段階にて行ない、良好なものを○、やや劣るものを△、非常に悪いものを×で表わした。以上の結果を表 2 に示す。

【0107】

帯電条件：

DC バイアス：-900 V

AC バイアス：2.0 kV (peak to peak)、周波数：1.5 kHz

転写条件：

75 μ A、60 μ A の 2 条件

【0108】

【表 2】

	感光体	顔料	転写電流 (μ A)	画像評価	
				文字抜け	地汚れ
実施例 1	作製例 1	合成例 1	7.5	○	○
比較例 1	作製例 2	合成例 2	7.5	○	×
比較例 2	作製例 3	合成例 3	7.5	○	×
比較例 3	作製例 4	合成例 4	7.5	○	×
比較例 4	作製例 5	合成例 5	7.5	○	×
比較例 5	作製例 6	合成例 6	7.5	○	×
比較例 6	作製例 7	合成例 7	7.5	○	×
比較例 7	作製例 1	合成例 1	6.0	×	○
比較例 8	作製例 2	合成例 2	6.0	×	△
比較例 9	作製例 3	合成例 3	6.0	×	×
比較例 10	作製例 4	合成例 4	6.0	×	×
比較例 11	作製例 5	合成例 5	6.0	×	△
比較例 12	作製例 6	合成例 6	6.0	×	△
比較例 13	作製例 7	合成例 7	6.0	×	×

【0109】

(感光体作製例 8)

感光体作製例 1 における電荷輸送層塗工液を以下の組成のものに変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

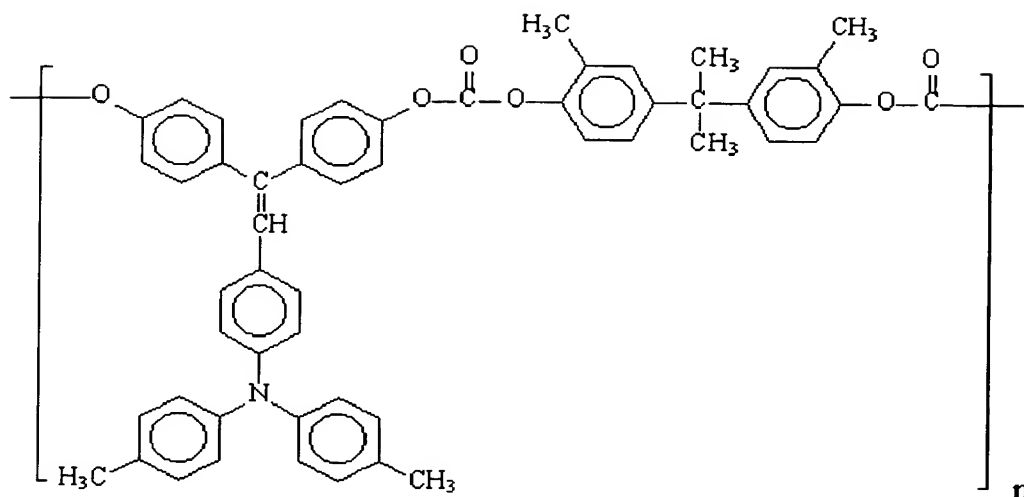
下記組成の高分子電荷輸送物質

10部

(重量平均分子量: 約 135000)

【0110】

【化14】

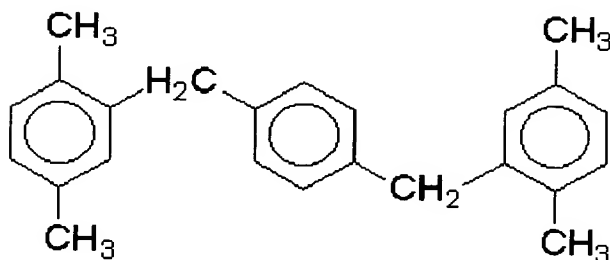


下記構造の添加剤

0.5部

【0111】

【化15】



塩化メチレン

100部

【0112】

(感光体作製例9)

感光体作製例1における電荷輸送層の膜厚を $20\mu\text{m}$ とし、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を塗布乾燥し、 $5\mu\text{m}$ の保護層を設けた以外は感光体作製例1と同様に感光体を作製した。

◎保護層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

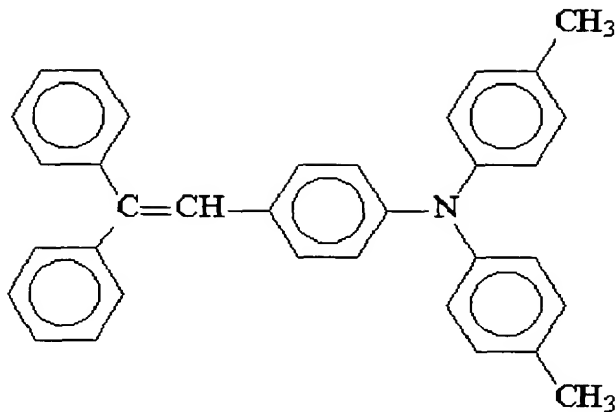
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0113】

【化 16】



アルミナ微粒子	4 部
(比抵抗: $2.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径: $0.4 \mu\text{m}$)	
シクロヘキサノン	500 部
テトラヒドロフラン	150 部

【0114】

(感光体作製例 10)

感光体作製例 9 における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した。

酸化チタン微粒子	4 部
(比抵抗: $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径: $0.5 \mu\text{m}$)	

【0115】

(感光体作製例 11)

感光体作製例 9 における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した。

酸化錫-酸化アンチモン粉末	4 部
(比抵抗: $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均 1 次粒径 $0.4 \mu\text{m}$)	

【0116】

(感光体作製例 12)

感光体作製例 1 におけるアルミニウムシリンドー (JIS 1050) を以下の

陽極酸化皮膜処理を行ない、次いで下引き層を設けずに、感光体作製例 1 と同様に電荷発生層、電荷輸送層を設け、感光体を作製した。

◎陽極酸化皮膜処理

支持体表面の鏡面研磨仕上げを行ない、脱脂洗浄、水洗浄を行なった後、液温 20℃、硫酸 15 vol % の電解浴に浸し、電解電圧 15 V にて 30 分間陽極酸化皮膜処理を行なった。更に、水洗浄を行なった後、7 % の酢酸ニッケル水溶液 (50℃) にて封孔処理を行なった。その後純水による洗浄を経て、7 μm の陽極酸化皮膜が形成された支持体を得た。

【0117】

(実施例 2～7 および比較例 14～19)

以上のように作製した感光体作製例 1～12 の電子写真感光体を図 1 に示す電子写真装置に搭載し、画像露光光源を 780 nm の半導体レーザー (ポリゴン・ミラーによる画像書き込み) として、帯電部材として帯電部材として図 2 に示すような帯電ローラの両端部に厚さ 50 μm の絶縁テープを巻き付けた近接配置用の帯電部材 (感光体と帯電部材表面間の空隙が 50 μm) を用い、下記の帯電、転写条件にて、書き込み率 6 % のチャートを用い、連続 20 万枚印刷後の地汚れの有無、及びハーフトーン画像を確認した (試験環境は、22℃-55%RH である)。なお、地汚れ評価は 3 段階にて行ない、良好なものを○、やや劣るものを△、非常に悪いものを×で表わした。また、20 万枚印刷後の感光層の摩耗量 (保護層を有する場合は保護層の摩耗量) を測定した。以上の結果を表 3 に示す。

【0118】

帯電条件：

DC バイアス：-900 V

AC バイアス：2.0 kV (peak to peak)、周波数：1.5 kHz

転写条件：

90 μA

【0119】

【表 3】

	感光体	画像評価		摩耗量 (μm)
		地汚れ	ハーフトーン	
実施例 2	作製例 1	○	良好	5.9
比較例 14	作製例 2	×	画像濃度低下	5.9
比較例 15	作製例 3	×	画像濃度低下	5.9
比較例 16	作製例 4	×	画像濃度低下	5.9
比較例 17	作製例 5	×	画像濃度低下	5.9
比較例 18	作製例 6	×	画像濃度低下	5.9
比較例 19	作製例 7	×	画像濃度低下	5.9
実施例 3	作製例 8	○	良好	3.7
実施例 4	作製例 9	○	良好	2.5
実施例 5	作製例 10	○	良好	2.3
実施例 6	作製例 11	○	僅かに画像ボケ発生	2.5
実施例 7	作製例 12	○	良好	5.9

【0120】

(実施例 8)

実施例 2 において 20 万枚の通紙試験の後、30℃-90%RH 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

【0121】

(実施例 9)

実施例 2 における帯電部材を近接配置用帯電部材からスコロトロン・チャージャーに変更し、感光体非画像部の表面電位を実施例 2 と同じ (-900V) にあわせるようにセッティングした。これ以外の条件を変更せずに、実施例 2 と同様に 20 万枚の通紙試験を行なった。通紙試験の後、実施例 8 と同様に 30℃-90%RH 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

【0122】

(実施例 1 0)

実施例 2 における帯電部材を近接配置用帯電部材から接触用帯電部材（空隙なし）に変更し、帯電条件を実施例 2 と同じ条件にセッティングした。これ以外の条件を変更せずに、実施例 2 と同様に 2 0 万枚の通紙試験を行なった。通紙試験の後、実施例 8 と同様に 3 0℃－9 0% R H 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

【0 1 2 3】

(実施例 1 1)

実施例 1 0 における帯電条件を以下のように変更した以外は、実施例 1 0 と同様に評価を行なった。

帯電条件：

DC バイアス：－1 6 0 0 V（初期状態の感光体非画像部の表面電位が
－9 0 0 V）

AC バイアス：なし

【0 1 2 4】

(実施例 1 2)

実施例 2 における帯電条件を以下のように変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行なった。2 0 万枚の通紙試験の後、実施例 8 と同様に 3 0℃－9 0% R H 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

帯電条件：

DC バイアス：－1 6 0 0 V（初期状態の感光体非画像部の表面電位が
－9 0 0 V）

AC バイアス：なし

【0 1 2 5】

(実施例 1 3)

実施例 2 で使用した帯電部材（近接帯電ローラ）のギャップを 1 0 0 μ m に変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行なった。2 0 万枚の通紙試験の後、実施例 8 と同様に 3 0℃－9 0% R H 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

【0 1 2 6】

(実施例 1 4)

実施例 2 で使用した帯電部材（近接帯電ローラ）のギャップを $150\text{ }\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行なった。20 万枚の通紙試験の後、実施例 8 と同様に $30^{\circ}\text{C}-90\%\text{RH}$ 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

【0 1 2 7】

(実施例 1 5)

実施例 8 で使用した帯電部材（近接帯電ローラ）のギャップを $250\text{ }\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 8 と同様に評価を行なった。20 万枚の通紙試験の後、実施例 8 と同様に $30^{\circ}\text{C}-90\%\text{RH}$ 環境下でハーフトーン画像を出力し、画像評価を行なった。

以上の実施例 8 ～ 1 5 における評価結果を表 4 に示す。

【0 1 2 8】

【表 4】

	画像評価 (22℃-55%RH)		ハーフトーン (30℃- 90%RH)	備考
	地汚れ	ハーフトーン		
実施例 8	○	良好	良好	
実施例 9	○	ごくわずかに画像 ボケの発生	わずかに画像ボケの 発生	ランニング中のオゾン臭がひどい
実施例 10	○	ごくわずかに画像 濃度ムラの発生	ごくわずかに画像濃 度ムラの発生	帯電ローラの汚れ
実施例 11	○	わずかに画像濃度 ムラの発生	わずかに画像濃度ム ラの発生	帯電ローラの汚れ
実施例 12	○	わずかに画像濃度 ムラの発生	わずかに画像濃度ム ラの発生	
実施例 13	○	良好	良好	
実施例 14	○	良好	良好	
実施例 15	○	わずかに画像濃度 ムラの発生	わずかに画像濃度ム ラの発生	

【0129】

(感光体作製例 13)

感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

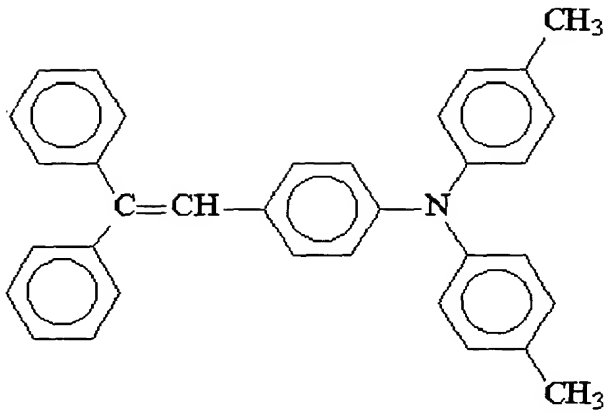
10 部

下記構造式の電荷輸送物質

7 部

【0130】

【化 17】



テトラヒドロフラン

80部

【0131】

(感光体作製例 14)

感光体作製例 6 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 6 と同様に感光体を作製した。

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製)

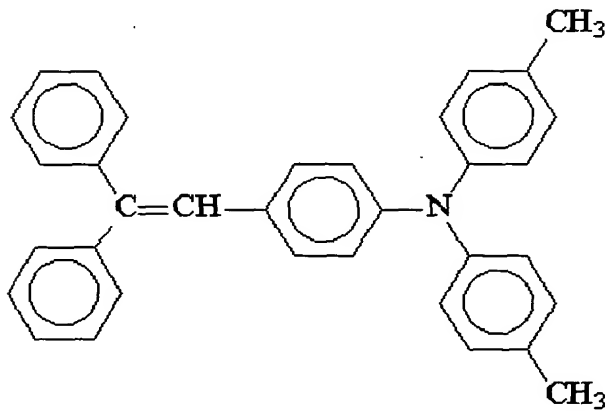
10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【0132】

【化 18】



テトラヒドロフラン

80部

【0133】

(感光体作製例 15)

感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

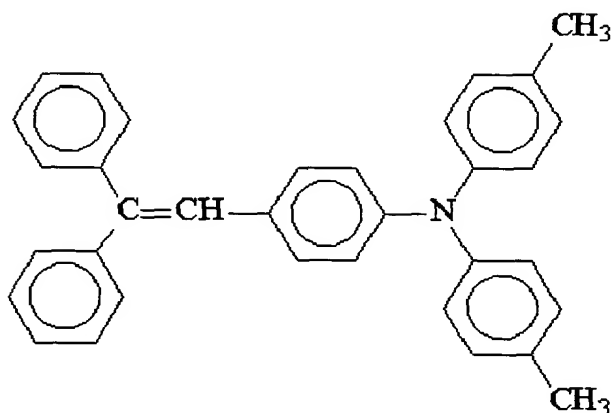
◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製) 10 部

下記構造式の電荷輸送物質 7 部

【0134】

【化 19】



ジオキソラン 80 部

【0135】

(感光体作製例 16)

感光体作製例 1 の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変更した以外は、感光体作製例 1 と同様に感光体を作製した。

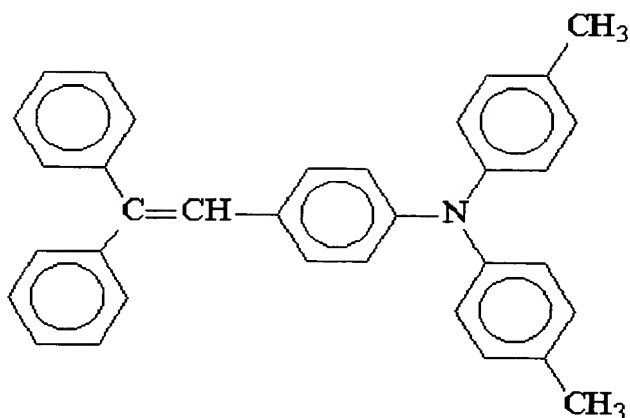
◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製) 10 部

下記構造式の電荷輸送物質 7 部

【0136】

【化 20】



テトラヒドロフラン

40部

トルエン

40部

【0137】

(実施例 16～18 および比較例 20)

以上のように作製した感光体作製例 13～16 の感光体を実施例 1 の場合と同様に、図 1 に示す電子写真装置に搭載し、画像露光光源を 780 nm の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）として、帯電部材として接触方式の帯電ローラを用い、下記の帯電、転写条件にて、ハーフトーンライン画像を出力した。以上の結果を実施例 1 および比較例 5 と併せて表 5 に示す。

【0138】

帯電条件:

DC バイアス: -900 V

AC バイアス: 2.0 kV (peak to peak)、周波数: 1.5 kHz

転写条件:

110 μ A

【0139】

【表 5】

	感光体	顔料	画像評価
実施例 1	作製例 1	合成例 1	良好
実施例 1 7	作製例 1 3	合成例 1	良好
実施例 1 8	作製例 1 5	合成例 1	良好
実施例 1 9	作製例 1 6	合成例 1	良好
比較例 5	作製例 6	合成例 6	画像濃度低下
比較例 2 0	作製例 1 4	合成例 6	画像濃度低下

【0 1 4 0】

(感光体作製例 1 7)

感光体作製例 1 のアルミシリンダーを直径 3 0 mm のものに変え、感光体作製例 1 と同じ組成の感光体を作製した。

【0 1 4 1】

(感光体作製例 1 8)

感光体作製例 4 のアルミシリンダーを直径 3 0 mm のものに変え、感光体作製例 4 と同じ組成の感光体を作製した。

【0 1 4 2】

(感光体作製例 1 9)

感光体作製例 5 のアルミシリンダーを直径 3 0 mm のものに変え、感光体作製例 5 と同じ組成の感光体を作製した。

【0 1 4 3】

(実施例 2 0 および比較例 2 1 ～ 2 5)

以上のように作製した感光体作製例 1 7 ～ 1 9 の感光体を、帯電部材と共に 1 つの電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、更に図 4 に示すフルカラー電子写真装置に搭載した。4 つの画像形成要素は以下に示すプロセス条件にてフルカラー画像 2 0 万枚通紙試験の後に文字抜け、地汚れの有無の確認、及びハーフトーン画像評価を実施した（試験環境は、2 2 ℃－5 5 % R H である）。なお

、文字抜け、地汚れ評価は3段階にて行ない、良好なものを○、やや劣るものを△、非常に悪いものを×で表わした。

帯電条件：DCバイアス -800 V 、

ACバイアス $1.5\text{ kV (peak to peak)}$ 、

周波数 2.0 kHz

帯電部材：実施例2に使用したものと同一

書き込み： 780 nm のLD（ポリゴン・ミラー使用）

転写条件： $75\text{ }\mu\text{A}$ 、 $60\text{ }\mu\text{A}$ の2条件

【0144】

【表6】

	感光体	顔料	転写電流 (μA)	画像		
				文字抜け	地汚れ	ハーフトーン
実施例20	作製例17	合成例1	75	○	○	良好
比較例21	作製例18	合成例4	75	○	×	色再現性の低下
比較例22	作製例19	合成例5	75	○	×	色再現性の低下
比較例23	作製例17	合成例1	60	×	○	良好
比較例24	作製例18	合成例4	60	×	△	色再現性の低下
比較例25	作製例19	合成例5	60	×	×	色再現性の低下

【0145】

最後に、本発明で使用するチタニルフタロシアニン結晶の特徴であるブラッグ角 θ の最低角ピークである 7.3° について、公知材料の最低角 7.5° と同一

であるか否かについて検証する。

【0146】

(合成例 8)

合成例 1 における結晶変換溶媒を塩化メチレンから 2-ブタノンに変更した以外は、合成例 1 と同様に処理を行ない、チタニルフタロシアニン結晶を得た。

合成例 1 の場合と同様に、合成例 8 で作製したチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルを測定した。これを図 8 に示す。図 8 より、合成例 8 で作製されたチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルにおける最低角は、合成例 1 で作製されたチタニルフタロシアニンの最低角 (7.3°) とは異なり、 7.5° に存在することが判る。

【0147】

(測定例 1)

合成例 1 で得られた顔料 (最低角 7.3°) に特開昭 61-239248 号公報に記載の顔料 (最大回折ピークを 7.5° に有する) と同様に作製したものを 3 重量% 添加し、乳鉢で混合して、先程と同様に X 線回折スペクトルを測定した。測定例 1 の X 線回折スペクトルを図 9 に示す。

【0148】

(測定例 2)

合成例 8 で得られた顔料 (最低角 7.5°) に特開昭 61-239248 号公報に記載の顔料 (最大回折ピークを 7.5° に有する) と同様に作製したものを 3 重量% 添加し、乳鉢で混合して、先程と同様に X 線回折スペクトルを測定した。測定例 2 の X 線回折スペクトルを図 10 に示す。

【0149】

図 9 のスペクトルにおいては、低角側に 7.3° と 7.5° の 2 つの独立したピークが存在し、少なくとも 7.3° と 7.5° のピークは異なるものであることが判る。一方、図 10 のスペクトルにおいては、低角側のピークは 7.5° のみに存在し、図 9 のスペクトルとは明らかに異なっている。

以上のことから、本願発明のチタニルフタロシアニン結晶における最低角ピークである 7.3° は、公知のチタニルフタロシアニン結晶における 7.5° のピ

ークとは異なるものであることが判る。

【0 1 5 0】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な発明から明らかなように、本発明によれば、高速で繰り返し使用した際に、異常画像の発生がなく、安定で解像度の高い画像を出力する電子写真装置が提供される。

具体的には、転写手段における逆帯電による感光体の電氣的劣化を解消し、安定で解像度の高い画像を出力する電子写真装置が提供される。また、電荷輸送層塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、チタニルフタロシアニン固有の高感度を維持した電子写真装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図である。

【図 2】

本発明において、帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を示した図である。

【図 3】

本発明の電子写真装置用プロセスカートリッジを説明するための図である。

【図 4】

本発明のタンデム方式のフルカラー電子写真装置を説明するための概略図である。

【図 5】

本発明に用いられる電子写真感光体の層構成を表わした図である。

【図 6】

本発明に用いられる別の電子写真感光体の層構成を表わした図である。

【図 7】

合成例 1 で用いたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 8】

合成例 8 で用いたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 9】

測定例 1 で用いたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 1 0】

測定例 2 で用いたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 1 1】

転写電流と転写効率の関係を表わした図である。

【符号の説明】

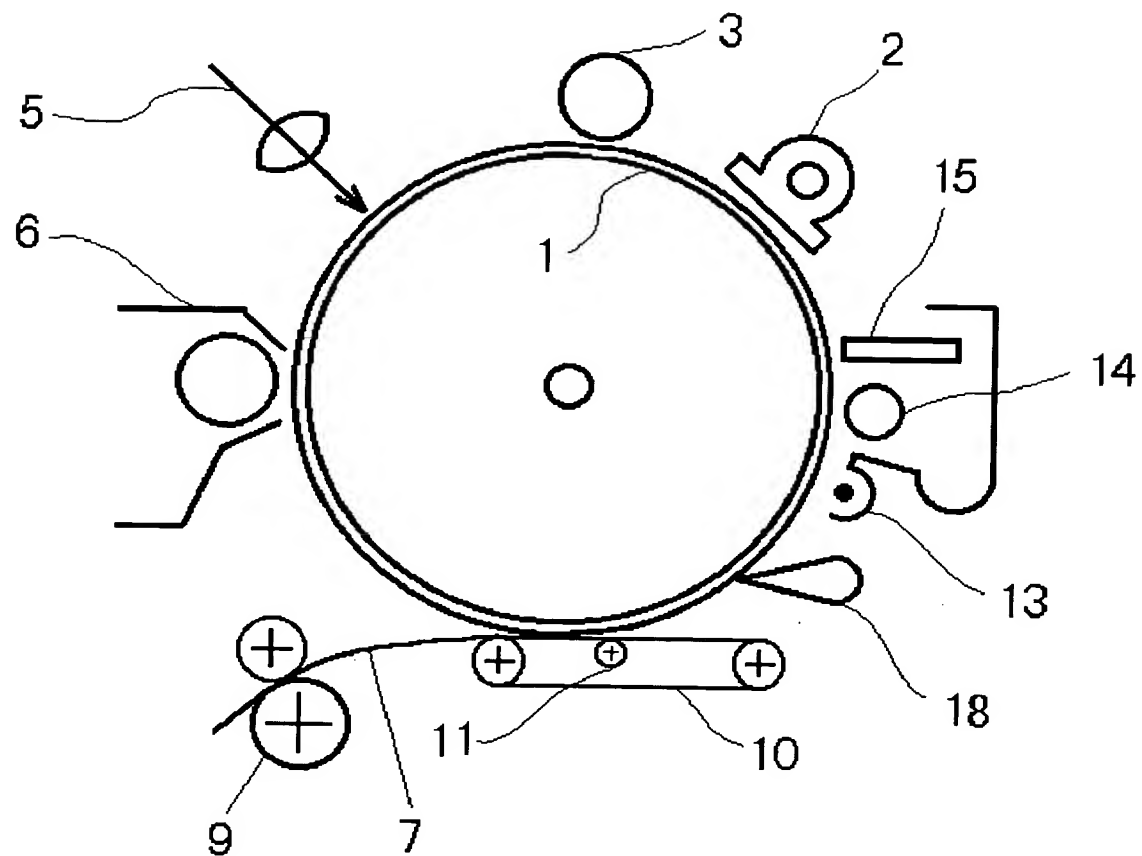
- 1 感光体
- 1 C 感光体
- 1 M 感光体
- 1 Y 感光体
- 1 K 感光体
- 2 除電ランプ
- 2 C 帯電部材
- 2 M 帯電部材
- 2 Y 帯電部材
- 2 K 帯電部材
- 3 帯電ローラ
- 3 C レーザー光
- 3 M レーザー光
- 3 Y レーザー光
- 3 K レーザー光
- 4 C 現像部材
- 4 M 現像部材

- 4 Y 現像部材
- 4 K 現像部材
- 5 画像露光部
- 5 C クリーニング部材
- 5 M クリーニング部材
- 5 Y クリーニング部材
- 5 K クリーニング部材
- 6 現像ユニット
- 6 C 画像形成要素
- 6 M 画像形成要素
- 6 Y 画像形成要素
- 6 K 画像形成要素
- 7 転写紙
- 8 給紙コロ
- 9 レジストローラ
- 1 0 転写搬送ベルト
- 1 1 転写バイアスローラ
- 1 1 C 転写ブラシ
- 1 1 M 転写ブラシ
- 1 1 Y 転写ブラシ
- 1 1 K 転写ブラシ
- 1 2 定着装置
- 1 3 クリーニング前チャージャ
- 1 4 ファーブラシ
- 1 5 クリーニングブラシ
- 1 6 現像ローラ
- 1 7 転写ローラ
- 1 8 分離爪

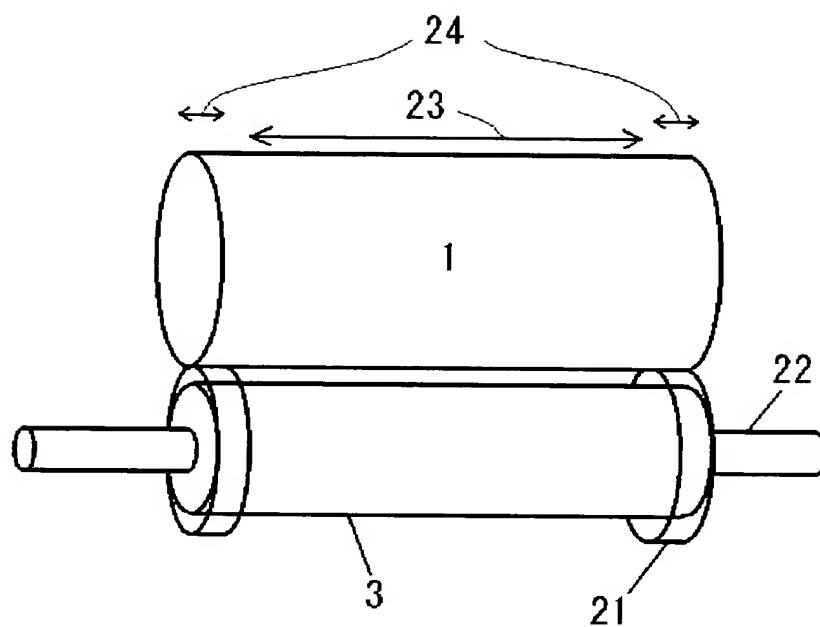
- 2 1 ギャップ形成部材
- 2 2 金属シャフト
- 2 3 画像形成領域
- 2 4 非画像形成領域
- 3 1 導電性支持体
- 3 3 中間層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層

【書類名】 図面

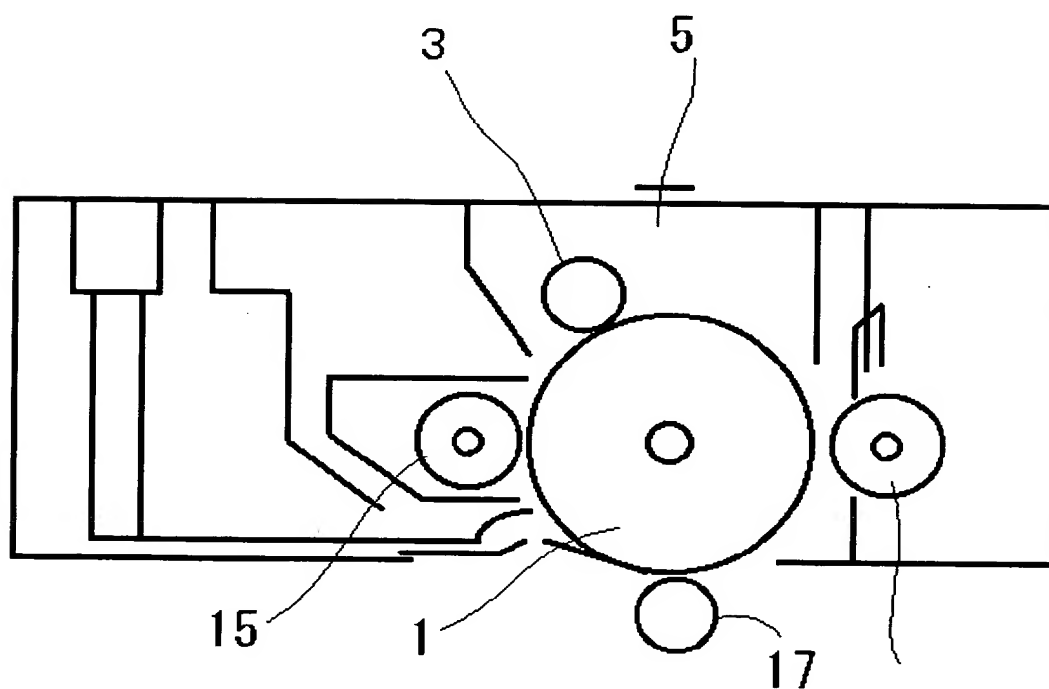
【図 1】



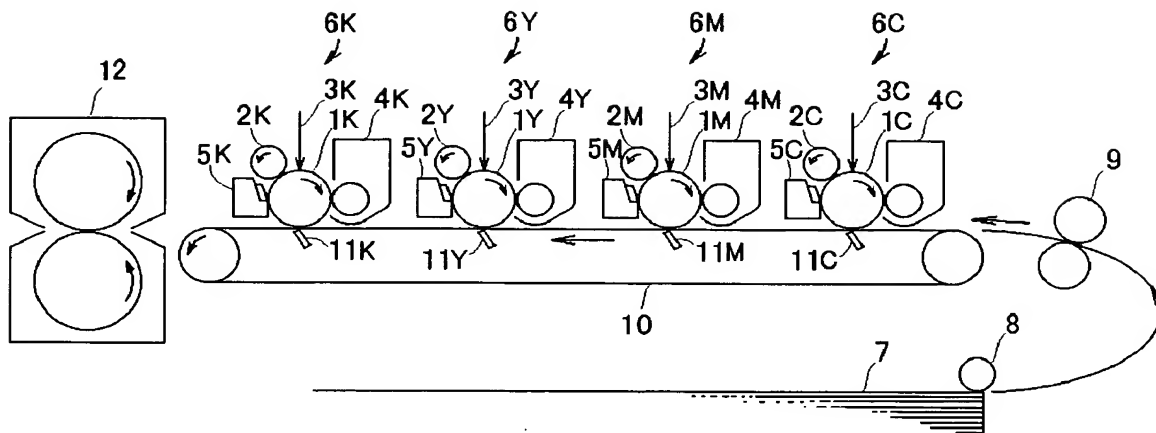
【図 2】



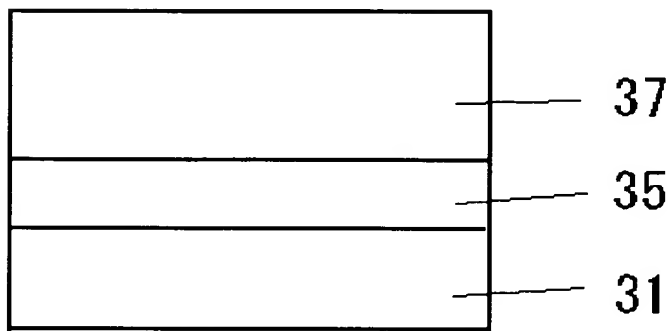
【図 3】



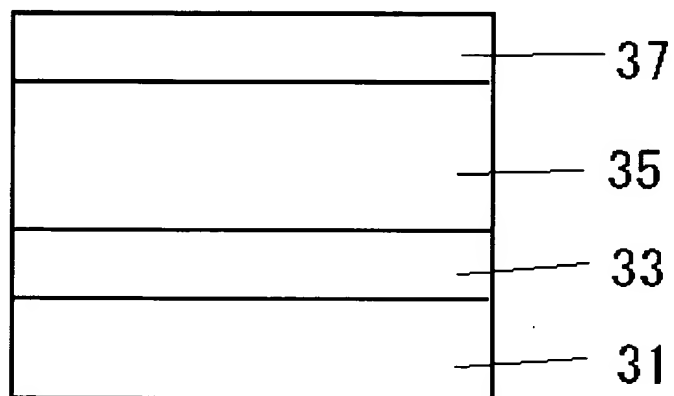
【図 4】



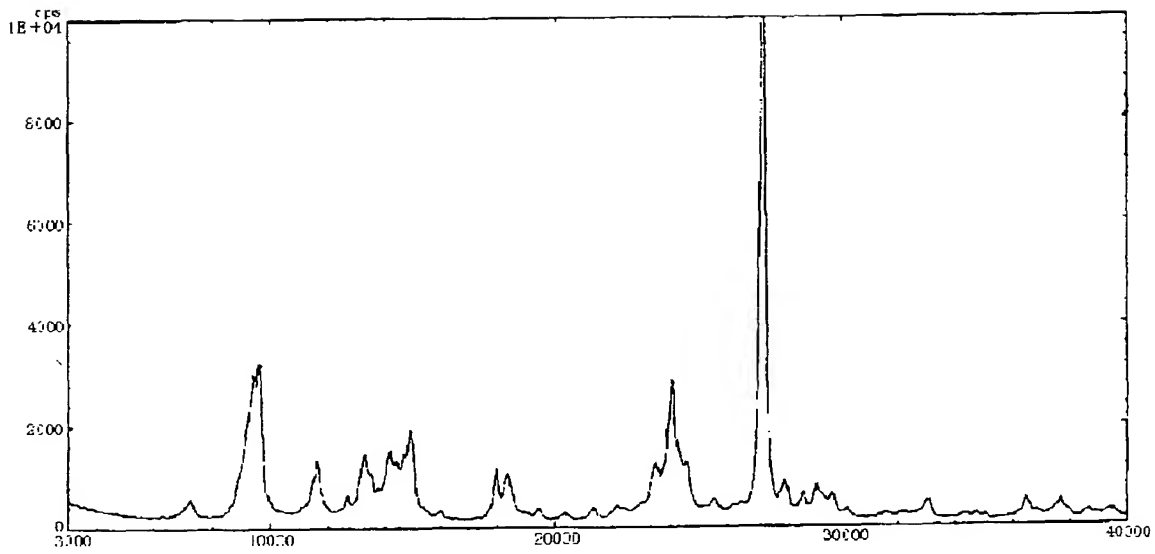
【図 5】



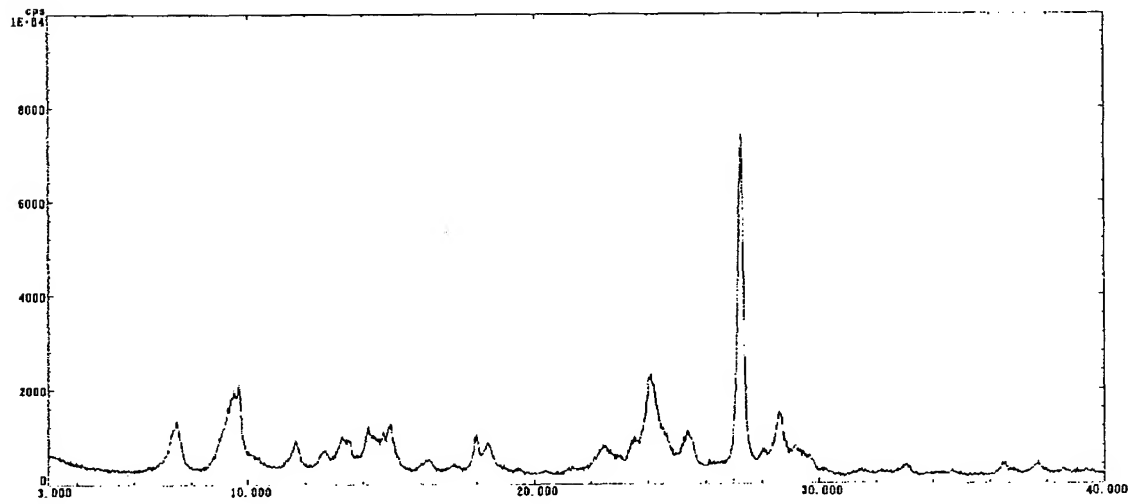
【図 6】



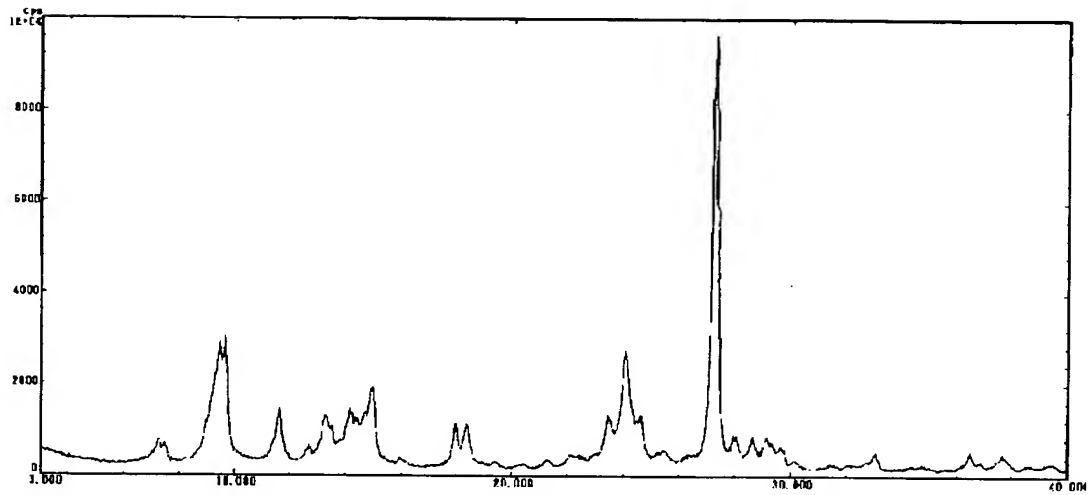
【図 7】



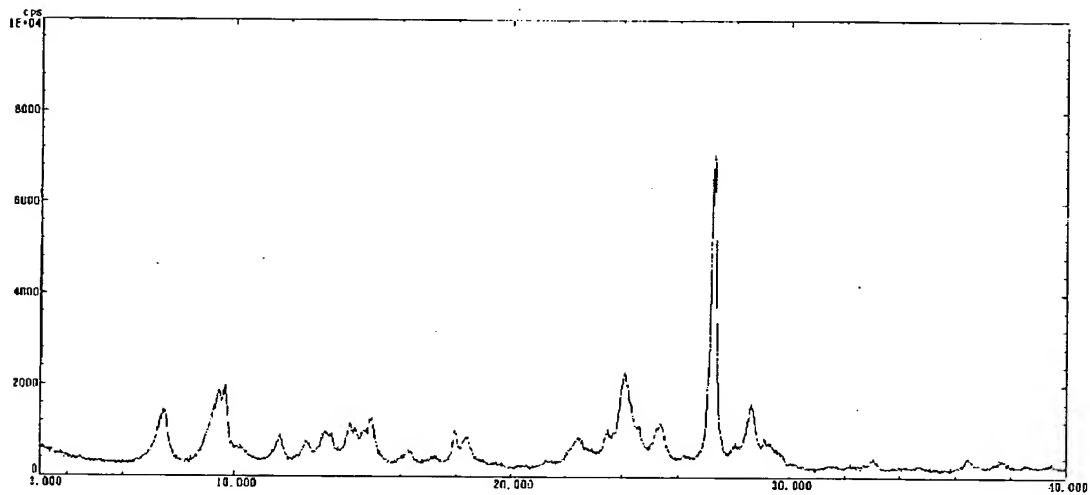
【図 8】



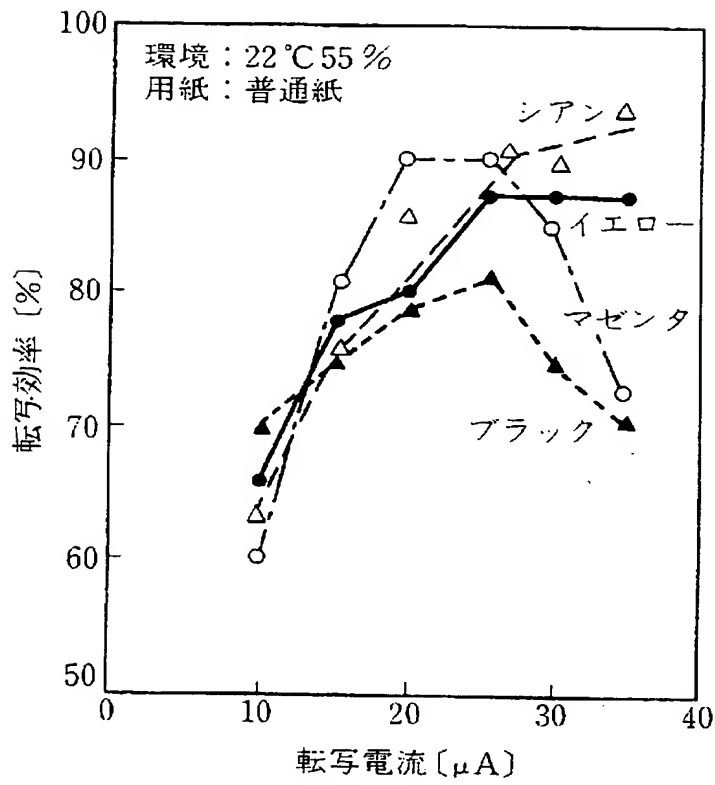
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速で繰り返し使用した際に、異常画像の発生がなく、安定で解像度の高い画像を出力する電子写真装置を提供することであり、具体的には、転写手段における逆帯電による感光体の電氣的劣化を解消し、安定で解像度の高い画像を出力する電子写真装置を提供することであり、また、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、チタニルフタロシアニン固有の高感度を維持した電子写真装置を提供すること。

【解決手段】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置において、転写手段から感光体に印加される印加電流が $65\ \mu\text{A}$ 以上であり、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該電荷発生層中に $\text{CuK}\alpha$ 線（波長 $1.542\ \text{\AA}$ ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶を含むことを特徴とする電子写真装置。

【選択図】 図 1

特願 2002-274473

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー
2. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー